Orsay

N° d'ordre

3338

THÈSE

PRÉSENTÉE

À L'UNIVERSITÉ DE PARIS-SUD

(CENTRE D'ORSAY)

POUR OBTENIR LE TITRE DE DOCTEUR 3ÈME CYCLE

SPÉCIALITÉ : PHYSIQUE DU SOLIDE

PAR

Christian JEANGUILLAUME

Sujet : Quelques développements récents de la spectroscopie de pertes d'énergie en STEM.

Soutenue le 19 novembre 1982 devant la Commission d'Examen.

MM.	J. Friedel	Président
	L. Brown	Examinateurs
	C. Colliex	
	P. Galle	
	G. Slodzian	
	R. Castaing	Invité

Orsay

N° d'ordre

3338

THÈSE

PRÉSENTÉE

À L'UNIVERSITÉ DE PARIS-SUD

(CENTRE D'ORSAY)

POUR OBTENIR LE TITRE DE DOCTEUR 3ÈME CYCLE

SPÉCIALITÉ : PHYSIQUE DU SOLIDE

PAR

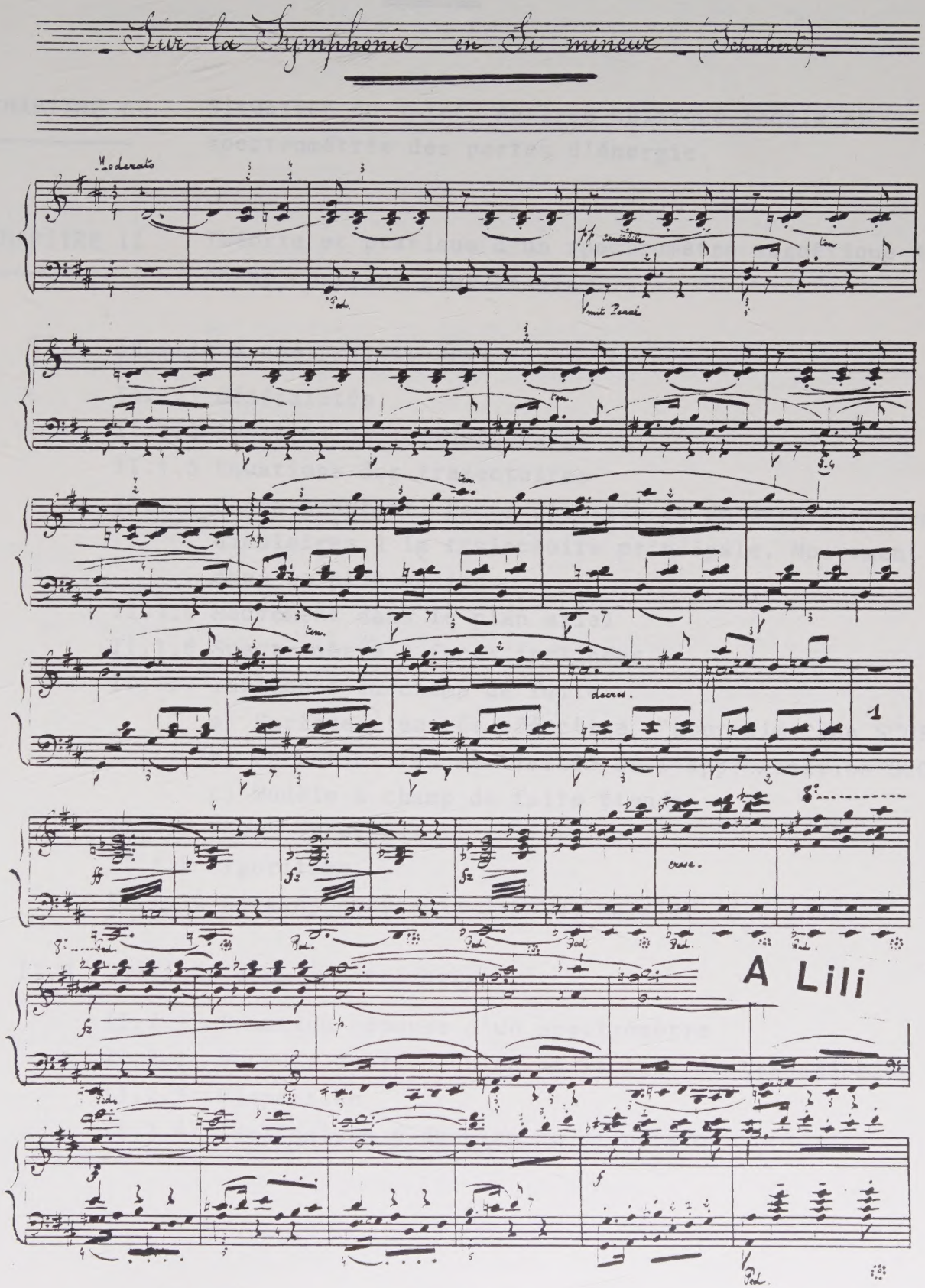
Christian JEANGUILLAUME

Sujet : Quelques développements récents de la spectroscopie de pertes d'énergie en STEM.

Soutenue le 19 novembre 1982 devant la Commission d'Examen.

MM.	J. Friedel	Président
	L. Brown	Examinateurs
	C. Colliex	
	P. Galle	
	G. Slodzian	
	R. Castaing	Invité

UNIV.
LEIDEN
BIBL.


Sur la Symphonie en Si mineur (Schubert)
Moderato
A Lili

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41543523_0029

PLAN

CHAPITRE I — Situation du sujet. Analyse chimique locale et spectrométrie des pertes d'énergie. 5

CHAPITRE II — Théorie et pratique d'un spectromètre magnétique à champ constant pour le STEM. 11

II.1 Equations des trajectoires 12

II.1.1 Généralités 12
II.1.2 Systèmes de coordonnées 12
II.1.3 Equations des trajectoires 13
II.1.4 Champ constant. Faces d'entrée et de sortie perpendiculaires à la trajectoire principale. Mouvement dans le plan médian. 14
II.1.5 Mouvement dans le plan axial 16
II.1.6 Spectromètre à faces inclinées 16
II.1.7 Influence du champ de fuite 18
a) Surface d'entrée effective : approximation SCOFF 18
b) Potentialités et limites de l'approximation SCOFF 19
c) Modèle à champ de fuite étendu 21
II.1.8 Faces incurvées 22
II.1.9 Algorithme 23
II.1.10 Développements limités et matrice de transfert 25

II.2 Qualités d'un spectromètre 27

II.2.1 Fonction réponse d'un spectromètre 27
II.2.2 Pouvoir de résolution et facteur de transmission 28
II.2.3 Dispersion 31
II.2.4 Inclinaison ψ du plan de dispersion 32

II.3 Calcul pratique d'un spectromètre 34

II.3.1 Focalisation au premier ordre 34
II.3.2 Optimisation des termes du second ordre 38
II.3.3 Conclusion 39

II.4 Problèmes posés par le couplage avec un STEM 41

II.4.1 Constitution du microscope 41
a) Le canon 41
b) La colonne 42
c) Modes de fonctionnement 45

II.4.2 Fonction objet du spectromètre 51
a) Description simplifiée en l'absence d'effet de compression angulaire post-échantillon. 51
b) Modifications introduites par l'effet de compression angulaire 53

II.4.3 Problématique du couplage 53
a) Justification de la nécessité d'un couplage 53
b) Panorama des solutions possibles 54
c) Approche théorique à l'optimisation du couplage 56

II.5 Etude expérimentale du système VG-Gatan 61

II.5.1 Description 61
a) Secteur magnétique 61
b) Optique de couplage 62
c) Système de détection 63

II.5.2 Etude des propriétés du spectromètre seul 64
a) Focalisation au 1er ordre 64
b) Mesure des autres paramètres du premier ordre 64
c) Comparaison avec les calculs théoriques 66
d) Commentaires 69

II.5.3 Etude du rôle du quadrupole 69

II.5.4 Etude du système complet 70
a) Focalisation au 1er ordre 70
b) Mesure des autres paramètres du premier ordre 72
c) Etude des aberrations du 2ème ordre. Comparaison avec le spectromètre VG. 73
d) Discussion - Résolution énergétique et facteur de mérite. 74

CHAPITRE III Cartographie chimique par spectroscopie des pertes d'énergie. 77

III.1 Principe 77

III.1.1 Spectres de pertes d'énergie d'un échantillon biologique 78

III.1.2 Définition et extraction du signal caractéristique d'un élément. 80

III.1.3 Utilisation d'images filtrées 88

III.1.4 Vers un système à plusieurs détecteurs 90

III.1.5 Panorama des solutions possibles ou déjà utilisées. 92
a) Digitalisation a posteriori d'images filtrées en CTEM. 92
b) Digitalisation on-line d'images filtrées en STEM. 93

III.2 Conception et réalisation du système d'acquisition et de traitement d'images filtrées. 94

III.2.1 Schéma général 94
III.2.2 Interfaces 96
III.2.3 Logiciel 97

III.3 Quelques résultats 99

III.3.1 Etude d'un échantillon de moelle osseuse 99
a) Distribution du carbone 99
b) Distribution de l'azote 101
c) Distribution de l'oxygène 101
d) Test de validité de la méthode 102
e) Ségrégation du fer dans une vacuole 102

III.3.2 Etude d'un échantillon géologique. Ségrégation de l'argent dans une matrice d'olivine. 10

III.3.3 Discussion générale 10

a) Aspect quantitatif 105

b) Précision de la mesure 106

c) Variation de contraste détectable en fonction de la dose utilisée 109

CHAPITRE IV Conclusion et perspectives. 113

PLANCHES HORS TEXTE DE I À X 115

APPENDICES

I - Face d'entrée inclinée
Face de sortie inclinée 135

II - Face d'entrée incurvée
Face de sortie incurvée 139

III - Modèle à champ de fuite étendu (EFF) 143

IV - Inclinaison du plan de dispersion 145

BIBLIOGRAPHIE 149

REMERCIEMENTS 155

* * * *

CHAPITRE I

SITUATION DU SUJET
ANALYSE CHIMIQUE LOCALE ET
SPECTROMÉTRIE DES PERTES D'ÉNERGIE

Dans le contexte général actuel qui associe de plus en plus largement les fonctions d'observation et d'analyse à l'intérieur d'un même appareil, "le microscope électronique analytique", la spectrométrie des pertes d'énergie joue un rôle important au même titre que l'analyse par émission X, la cathodoluminescence...

Rappelons-en brièvement le principe : lorsqu'un faisceau d'électrons monocinétiques d'énergie primaire E_o traverse une couche mince d'épaisseur ℓ, la mesure des pertes d'énergie ΔE subies par ces électrons permet d'obtenir des informations intéressantes soit sur la structure électronique, soit sur la composition chimique du spécimen.

Historiquement, les premières expériences de ce type ont été effectuées vers les années 1940-1945 par Ruthemann (1941-1942) et Hillier et Baker (1944) qui ont souligné l'intérêt d'une utilisation des raies associées à l'excitation des niveaux électroniques profonds pour l'analyse élémentaire. La microanalyse à partir des spectres de pertes d'énergie ne fut réellement abordée que grâce aux travaux de Castaing et Henry (1962) qui introduisirent dans la colonne d'un microscope électronique conventionnel un système dispersif constitué d'un double prisme magnétique et d'un miroir électrostatique. C'est ainsi que El Hili (1966) put réaliser des images filtrées avec les signaux de plasmons dans des alliages à base d'aluminium. Cette voie a été suivie avec succès par divers auteurs (Williams et Edington (1976)) mais son domaine d'application est limité par la faible spécificité du pic de plasmon dont l'énergie mesure une densité

électronique moyenne sur un assez large volume (typiquement 100 Å au cube). Comme on peut le constater en accumulant les données rassemblées par Raether (1980) dans son récent ouvrage de revue, l'énergie et la largeur du pic de plasmon ne constituent pas généralement un critère précis de reconnaissance d'une espèce chimique déterminée.

Plus caractéristiques sont les signaux associés à l'excitation de niveaux atomiques profonds étudiés par Wittry (1969), Colliex et Jouffrey (1970) et Isaacson (1972). Malgré la faiblesse du signal superposé à un fond continu relativement intense, un rapide développement des techniques de détection et d'analyse des données a permis d'aborder un usage plus quantitatif (voir, pour référence, Trebbia (1979)).

Une utilisation microanalytique de la spectrométrie des pertes d'énergie consiste à mesurer le courant $I(\vec{r}, \vec{\theta}, \Delta E)$ transmis en un point $\vec{r}$ de l'échantillon dans une direction $\vec{\theta}$ et avec une perte d'énergie ΔE. Pour réaliser une telle mesure, il faut construire un système permettant la discrimination en énergie ΔE et l'introduire dans la colonne du microscope de telle façon qu'on puisse en outre associer le résultat soit à une position $\vec{r}$ sur l'échantillon soit à une direction $\vec{\theta}$, soit aux deux. Pour des raisons évidentes de faiblesse du signal et de bruit statistique associé, il est impossible de réduire simultanément les fenêtres en $\vec{r}$, $\vec{\theta}$, et ΔE sur lesquelles s'effectuent les mesures. C'est pourquoi on détermine un domaine d'intégration pour l'un de ces paramètres. Ceci conduit à proposer le classement formel suivant :

n°	Paramètre d'intégration	Paramètre de sélection	Résultats	Mode de couplage	Mode de fonctionnement
1	$\vec{\theta}$	$\vec{r}$	$I_{\vec{r}}(\Delta E)$ spectre	Image	Analyseur
2	$\vec{r}$	$\vec{\theta}$	$I_{\vec{\theta}}(\Delta E)$ spectre	Diffraction	
3	$\vec{\theta}$	ΔE	$I_{\Delta E}(\vec{r})$ Image filtrée	Image	Filtre
4	$\vec{r}$	ΔE	$I_{\Delta E}(\vec{\theta})$ Diagramme filtré	Diffraction	

Ce tableau appelle les commentaires suivants :

1) Dans le mode analyseur, les résultats se présentent sous forme d'un spectre, c'est-à-dire d'une distribution d'intensité en fonction d'une échelle de pertes d'énergie (ou, dans un mode digitalisé d'acquisition des résultats, sous forme de l'histogramme des nombres de coups dans une succession de canaux). Dans le mode filtrage, les résultats consistent en une distribution bidimensionnelle d'intensité, qui nécessite une capacité de stockage bien plus importante. C'est au niveau de l'acquisition des clichés bidimensionnels qu'on distingue deux types de microscope électronique à transmission : les microscopes conventionnels (CTEM) et les microscopes à balayage (STEM). Dans les premiers, l'acquisition de l'image se fait simultanément pour tous les points du cliché alors que, pour le second, elle est séquentielle.

2) Pour les applications analytiques, les modes de couplage image sont utilisés. Il s'agit d'abord d'effectuer une analyse ponctuelle et cette étape est prépondérante car elle définit les contributions importantes dans le spectre de pertes d'énergie. Le mode image filtrée permet d'obtenir une carte de la distribution d'un élément à travers le spécimen quand on sélectionne dans le spectre la contribution caractéristique correspondante.

Depuis sa mise au point par Crewe et ses collaborateurs (1970), le STEM (Scanning Transmission Electron Microscope) est apparu particulièrement bien adapté pour l'utilisation systématique des différents signaux inélastiques. Ceci est dû à plusieurs raisons :

. la conception même de l'instrument qui, en focalisant les électrons en une sonde de faible diamètre, permet l'analyse ponctuelle à partir des différents signaux de pertes d'énergie. Ainsi, pour travailler aussi bien en analyseur qu'en filtre, un système dispersif possédant un couple de points stigmatiques est suffisant et ceci est réalisé généralement avec un prisme magnétique à champ uniforme.

. l'utilisation d'un canon à effet de champ dont la brillance élevée permet de disposer au niveau de l'échantillon d'un courant supérieur à 10^{-10}A dans un spot dont le diamètre est de l'ordre de 5 Å.

. la grande souplesse de fonctionnement de l'appareil qui permet de passer facilement d'un mode d'utilisation à un autre.

Il est important de définir les principaux angles qui caractérisent géométriquement le processus d'interaction et l'acceptance du détecteur. Ils contrôlent en effet l'efficacité de la méthode pour recueillir l'information chimique transportée par les électrons diffusés inélastiquement.

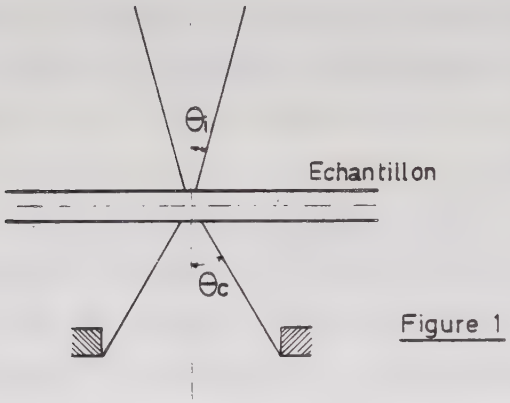


Figure 1

. θ_i désigne le demi-angle d'éclairement ;

. $\theta_E = \frac{\Delta E}{2E_o}$ est le demi-angle caractéristique pour une diffusion inélastique avec perte d'énergie ΔE. On sait en effet que la section efficace différentielle correspondante obéit à une loi lorentzienne :

$$\frac{d^2\sigma}{d(\Delta E).d\Omega} = \frac{2e^4}{mv^2.\Delta E} \cdot \frac{1}{\theta^2+\theta^2_E} \cdot \frac{df(\vec{\theta},\Delta E)}{d(\Delta E)}$$

dans laquelle le dernier facteur représente la force d'oscillateur généralisée que l'on peut supposer constante sur de vastes domaines de $\vec{\theta}$ et de ΔE.

. θ_c est le demi-angle de collection. C'est aussi l'angle d'acceptance du spectromètre en l'absence d'optique de transfert entre l'échantillon et le spectromètre.

L'amélioration des performances de l'analyse chimique par spectroscopie des pertes d'énergie repose donc sur la mise au point d'un spectromètre particulièrement bien conçu pour recueillir les électrons utiles après traversée de l'échantillon. Cette démarche doit donc être effectuée en tenant compte des propriétés spécifiques du microscope électronique utilisé. Dans le cas d'un STEM, c'est l'aspect haute résolution spatiale de l'instrument qui est essentiel : la combinaison efficace de ce type de microscope et d'un spectromètre approprié constitue actuellement le meilleur moyen de porter les limites de détection chimique au niveau de quelques atomes (Colliex, Krivanek et Trebbia (1981)).

Ce mémoire expose quelques développements effectués dans ce contexte et il se divise en deux parties. La première décrit une étude théorique et pratique d'un spectromètre magnétique spécialement destiné à être installé sur un STEM. A partir des équations des trajectoires dans un secteur magnétique à champ constant, nous avons défini les qualités d'un spectromètre et essayé de calculer pratiquement les paramètres d'un système pouvant être couplé au STEM. Un dispositif expérimental nous a été proposé dans l'intervalle par O. Krivanek et la société Gatan, nous avons entrepris l'étude pratique de l'ensemble STEM VG + spectromètre Gatan à la lumière de la théorie élaborée. Ce premier chapitre se termine donc par un essai de définition, aussi complet que possible, de ses performances.

La seconde partie concerne l'utilisation de la spectroscopie des pertes d'énergie pour étudier la distribution d'un élément sur une aire étendue de l'échantillon : il s'agit d'obtenir une cartographie chimique avec la meilleure résolution possible. Signalons cependant que l'amélioration de la résolution spatiale exclut généralement une extension du champ analysé, à cause du trop grand nombre d'éléments d'information qui doivent alors être recueillis et traités. Pour extraire une donnée réellement chimique à partir d'images filtrées en énergie, nous avons montré en 1978 (Jeanguillaume, Trebbia et Colliex) qu'une solution avantageuse réside dans l'enregistrement de plusieurs images de part et d'autre d'un seuil caractéristique. L'extraction de l'image chimique s'effectue soit par un moyen analogique ou un calcul numérique a-posteriori. C'est la

réalisation pratique de cette seconde approche que nous décrivons, avant de présenter les premières séries de micrographies caractéristiques d'éléments chimiques. Les applications concernent essentiellement des échantillons biologiques pour lesquels la connaissance de la répartition en azote ou oxygène, par exemple, présente un intérêt fondamental.

C H A P I T R E I I

THÉORIE ET PRATIQUE D'UN SPECTROMÈTRE MAGNÉTIQUE À CHAMP CONSTANT POUR LE STEM

Les spectromètresmagnétiques ont été utilisés au cours des dernières décennies dans de nombreux domaines de la physique et une littérature abondante leur a été consacrée. Dans le domaine de la microscopie électronique, c'est à partir des travaux de Castaing et Henry que des systèmes dispersifs utilisant des aimants ont été introduits pour étudier les pertes d'énergie des électrons. Très récemment, la spectroscopie de ces pertes d'énergie est devenue un outil de microanalyse et cette tendance s'est accompagnée d'un regain d'intérêt pour les spectromètres magnétiques dont la réalisation pratique est plus aisée que celle des autres systèmes dispersifs.

Poussés par le désir d'augmenter l'efficacité de l'analyse, d'améliorer la résolution énergétique et de détecter des masses de plus en plus faibles, plusieurs auteurs ont repris ces calculs théoriques du spectromètre afin d'en adapter les performances aux possibilités des microscopes électroniques modernes. C'est dans ce contexte que se situe ce chapitre.

II.1 EQUATION DES TRAJECTOIRES

II.1.1 Généralités

Le but de cette étude est de mesurer dans un microscope électronique la perte d'énergie subie par les électrons au cours de la traversée de l'échantillon ("diffusion inélastique"). Ces électrons proviennent de toute la région du spécimen irradiée par le faisceau primaire et sont distribués suivant la loi lorentzienne :

$$f(\theta) = \frac{A}{\theta^2+\theta_E^2}$$

dans un angle solide conique de largeur à mi-hauteur :

$$\theta_E = \frac{\Delta E}{2E_o}$$

où ΔE est la perte d'énergie et E_o l'énergie des électrons primaires. Il s'agit donc de focaliser en des points distincts des électrons d'énergie différente indépendamment de leurs impulsions et de leur position dans le plan de l'échantillon.

II.1.2 Système de coordonnées

Nous utilisons le système de coordonnées proposé dès 1938 par Cotte. Il privilégie une trajectoire dite "principale", généralement dans le prolongement de l'axe optique du microscope. La coordonnée z est la coordonnée curviligne de l'électron sur cette trajectoire et il lui correspond un vecteur unitaire $\vec{z}$ tangent à la trajectoire en ce point. Les deux autres coordonnées x et y sont choisies de manière à former un trièdre direct $(\vec{x}, \vec{y}, \vec{z})$.

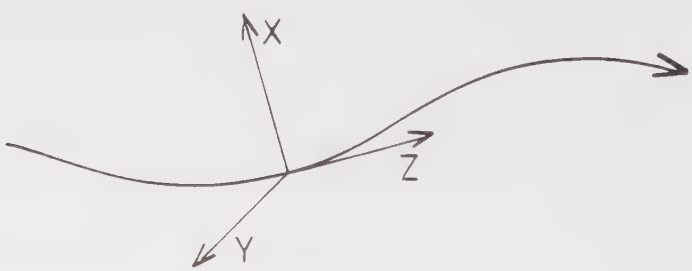


Figure 2

→ x est défini perpendiculairement à l'induction magnétique $\vec{B}$ qui règne dans l'entrefer du spectromètre. C'est donc la coordonnée radiale. $\vec{x}$ définit la direction de dispersion.

→ y parallèle à $\vec{B}$ est la coordonnée axiale.

→ xOz définit le premier plan de première section principale.

→ t et u repèrent les angles que font une trajectoire avec l'axe Oz respectivement dans les plans xOz et yOz.

II.1.3 Equations des trajectoires

Pour déterminer les trajectoires électroniques dans les champs et potentiels, deux approches peuvent être utilisées (voir par exemple Bernard (1967)) :

1) Les équations de la dynamique newtonienne. Elles furent appliquées au spectromètre magnétique par Enge (1967).

2) Le formalisme de Lagrange-Hamilton. Il fut utilisé dès 1938 par Cotte et repris ensuite par différents auteurs : Castaing et coll. (1967), Pérez (1976)..

Ces deux méthodes convergent pour donner le même résultat concernant la trajectoire d'une particule entre un plan de coordonnées x_1Oy_1 et un plan de coordonnées x_2Oy_2 plongés dans un champ magnétique homogène. Le résultat est bien connu : c'est une trajectoire hélicoïdale de rayon $R_o = \frac{P}{eB}$.

Dans le problème qui nous intéresse, on veut calculer les trajectoires entre un plan objet et un plan image, situés tous les deux dans un espace sans champ, avant et après le spectromètre. Une méthode simple pour décrire cette propagation est d'utiliser, à la suite de Cotte, un formalisme matriciel qui permet de découper l'évolution de la trajectoire dans plusieurs régions successives séparées par des interfaces. Un cas simple est celui où les interfaces coïncident avec des plans de coordonnées (faces d'entrée et de sortie du prisme perpendiculaires à la trajectoire principale). Pour les cas plus complexes (interfaces inclinées ou incurvées) les équations différentielles se prêtent mal au calcul car il est difficile d'introduire des conditions aux limites de ce type sur le champ magnétique. C'est pourquoi certains auteurs (Enge (1967)) ont

traité ce cas en introduisant des matrices de transfert aux interfaces qui décrivent bien les effets au premier ordre dans l'optique gaussienne mais qui sont difficiles à étendre aux ordres supérieurs.

La démarche suivie par Brown, Belbeoch et Bounin (1964) nous semble constituer une solution intéressante pour essayer de décrire le mieux possible les trajectoires dans des aimants à faces inclinées et incurvées : ces auteurs supposent connue a priori la trajectoire dans un champ magnétique uniforme (à savoir sa projection dans le plan médian est le cercle de rayon R_o déjà mentionné) et utilisent des arguments géométriques purs (intersection de droites et de cercles ou de cercles avec d'autres cercles) pour calculer les équations des trajectoires dans le plan médian. Nous avons suivi une approche identique en l'étendant au mouvement axial. Dans le paragraphe suivant, nous décrivons le cas simple d'un aimant limité par des faces perpendiculaires à la trajectoire principale et nous avons reporté en appendice les équations que nous avons établies pour les autres cas.

II.1.4 Champ constant. Faces d'entrée et de sortie perpendiculaires à la trajectoire principale. Mouvement dans le plan médian (figure 3).

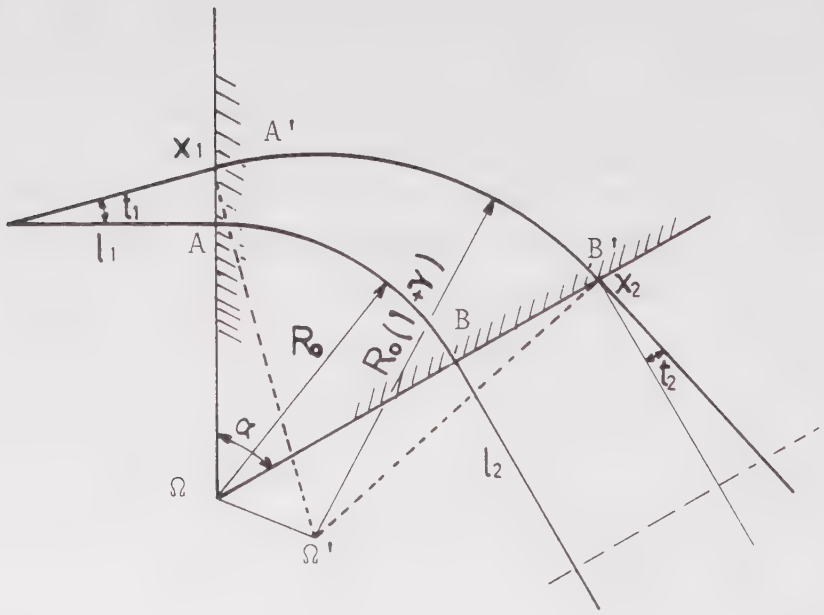


Figure 3

On recherche les coordonnées de sortie x_2, t_2 pour une trajectoire connaissant les coordonnées d'entrée x_1 et t_1. La trajectoire principale coupe les faces du prisme en A et B correspondant à une rotation de rayon unité (toutes les longueurs sont exprimées en unité réduite par rapport à R_o = rayon de courbure de la trajectoire principale) et d'angle α autour du centre Ω. La trajectoire quelconque coupe les faces du prisme en A' et B' entre lesquelles elle décrit un cercle de rayon $(1+\gamma)$ et d'angle $\alpha + t_1 - t_2$ autour du centre Ω'. $\gamma = \Delta p/p$ est le paramètre par lequel nous repèrons l'énergie cinétique des électrons à l'intérieur de l'aimant. On applique successivement la formule reliant les angles et les dimensions des arêtes opposées dans un triangle quelconque aux triangles $A'\Omega\Omega'$ et $B'\Omega\Omega'$. En introduisant les notations : $a = \Omega\Omega'$ et $\omega = A'\Omega\Omega'$ elles s'écrivent :

$$\frac{1 + x_1}{\sin(\omega+t_1)} = \frac{a}{\sin t_1} = \frac{1 + \gamma}{\sin \omega}$$

$$\frac{1 + x_2}{\sin(\omega-\alpha+t_2)} = \frac{1 + \gamma}{\sin(\omega-\alpha)} = \frac{a}{\sin t_2}$$

qui conduisent, après élimination de a et de ω, à :

$$\sin t_2 = \sin (\alpha+t_1) - \left(\frac{1+x_1}{1+\gamma}\right) \sin \alpha$$

$$1 + x_2 = (1 + x_1) \cos\alpha + (1 + \gamma) \quad [\cos t_2 - \cos (t_1 + \alpha)]$$

Lorsqu'on considère les espaces libres d'extension ℓ_1 et ℓ_2 (en unités réduites) à l'entrée et à la sortie de l'aimant, les relations entre le plan objet et le plan d'entrée sont :

$$x_1 = x_o + \ell_1 \operatorname{tg} t_o$$

$$t_1 = t_o$$

De même à la sortie :

$$x_i = x_2 + \ell_2 \operatorname{tg} t_2$$

$$t_i = t_2$$

Les indices o et i correspondent respectivement au plan objet et au plan image du spectromètre: On constate ainsi qu'il est possible de relier par des formules trigonométriques exactes un couple de coordonnées (x_o, t_o) dans le plan objet à un couple (x_i, t_i) dans le plan image.

II.1.5 Mouvement dans le plan axial.

Les équations radiales précédentes sont valables dans le cas d'une trajectoire parallèle au plan médian. Pour les trajectoires inclinées ($u_o \neq 0$) on doit noter deux effets : une modification du rayon de courbure de la trajectoire radiale, $R = (1 + \gamma) \cos u_o$ et l'existence d'une trajectoire axiale propre pour laquelle les équations sont les suivantes :

$$u_o = u_1 = u_2 = u_i$$

$$y_1 = y_o + \ell_1 \operatorname{tg} u_o$$

$$y_2 = y_1 + (\alpha + t_1 - t_2) \operatorname{tg} u_o$$

$$y_i = y_2 + \ell_2 \operatorname{tg} u_o$$

II.1.6 Spectromètres à faces inclinées

On définit les faces inclinées d'entrée et de sortie pour les angles β_1 et β_2 que font les normales à ces faces par rapport à la trajectoire principale.

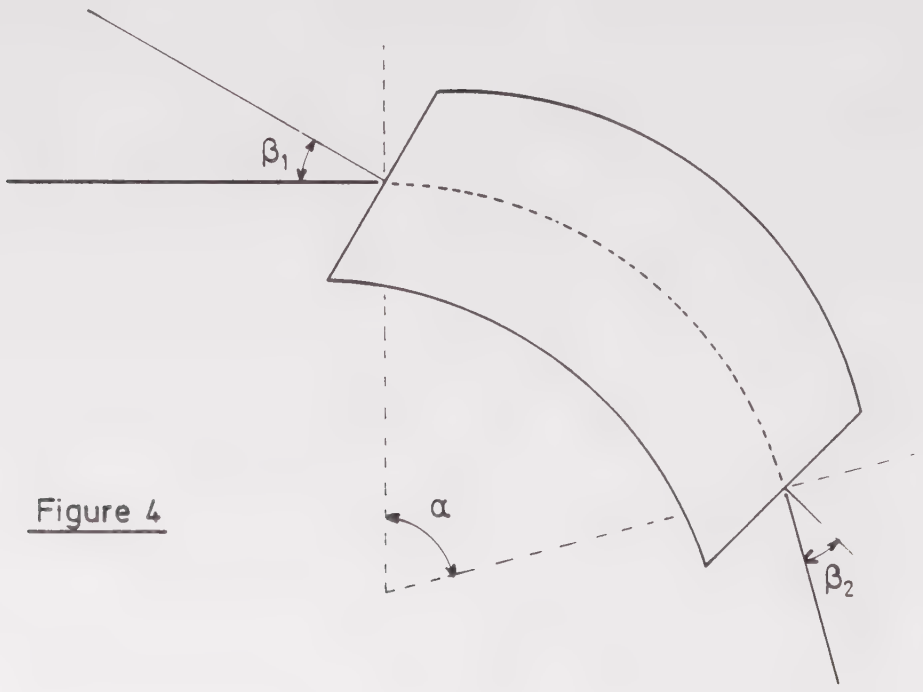


Figure 4

Le cas représenté sur la figure correspond à des angles positifs. L'application de la méthode de Brown, Belbeoch et Bounin consiste à rechercher la trajectoire équivalente, dans une géométrie à faces normales, à la trajectoire réelle dans une géométrie à faces inclinées. Les figures et le calcul correspondants sont présentés dans l'appendice I.

Il est cependant utile à ce niveau de préciser par quelques arguments physiques simples le rôle d'une face inclinée. Les schémas contenus dans la figure 5, inspirée par Livingood (1969), montrent clairement dans le plan radial l'action focalisante ou défocalisante d'un angle d'inclinaison négatif ou positif à l'entrée. C'est ce qui a conduit à proposer une description des effets de face inclinée en termesde lentilles équivalentes, convergente ou divergente.

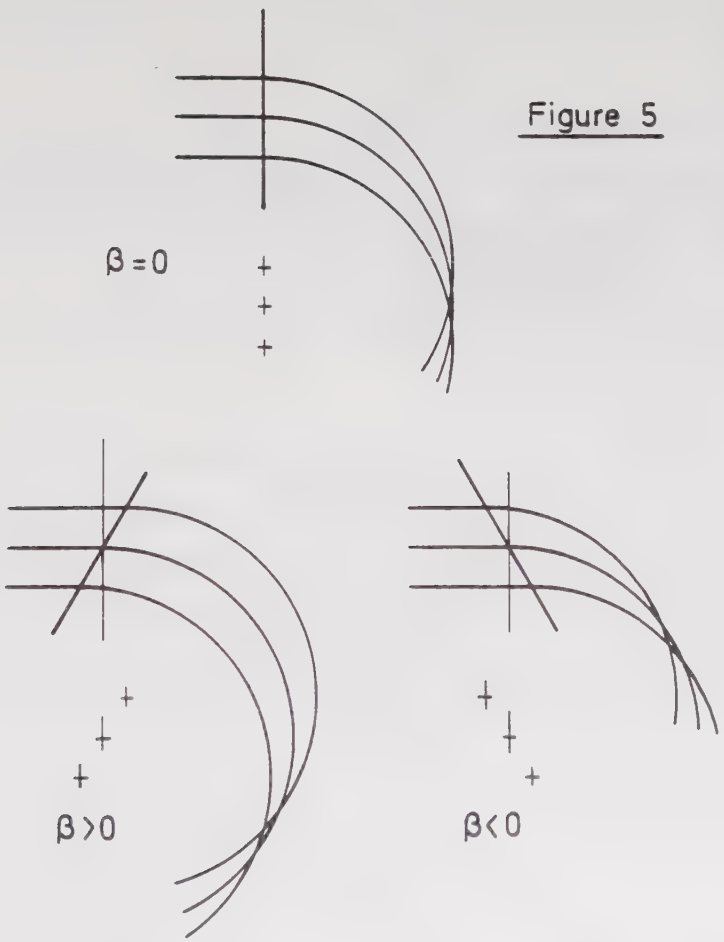


Figure 5

II.1.7 Influence du champ de fuite

Les électrons qui pénètrent dans le secteur magnétique subissent l'action d'un champ magnétique dont la composante axiale croît progressivement d'une valeur nulle assez loin du spectromètre à la valeur B_o à l'intérieur de l'aimant. C'est cet effet de transition qui est désigné généralement sous le nom de champ de fuite. On se convainc en outre aisément que la courbure des lignes de champ magnétique dans cette zone transitionnelle introduit l'existence d'une composante radiale du champ magnétique ayant par conséquent une influence sur l'équation axiale des trajectoires.

a) Surface d'entrée effective : approximation SCOFF ("Scharp Cutoff Fringing Field") (figure 6).

Figure 6

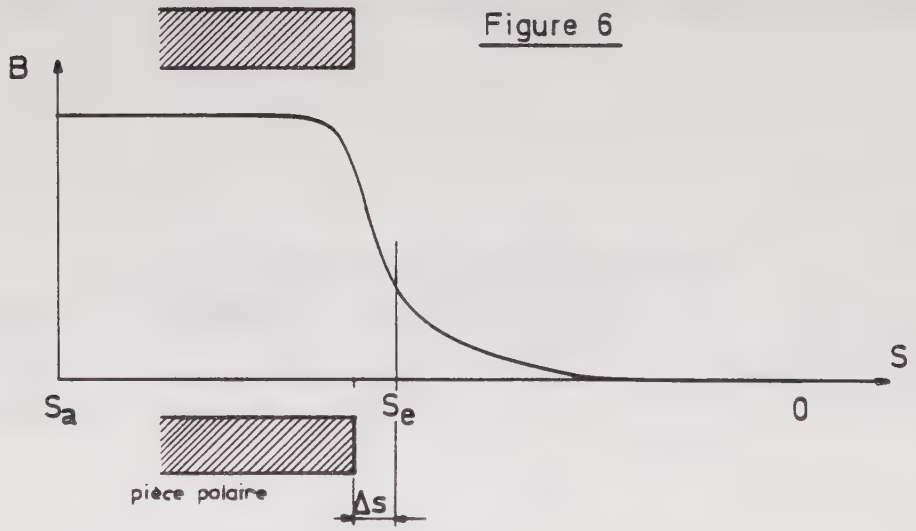


Figure 6

Pour simplifier les calculs, une première approximation consiste à définir un bord équivalent différent du bord physique des pièces polaires, mais produisant la même déviation angulaire dans le plan radial. Cette déviation est définie par :

$$\Delta\theta = \frac{e}{mv} \int_o^{s_A} B(s)\, ds$$

où $B(o) \simeq 0$ $B(s_A) \simeq B_o$ (s_A est pris dans l'aimant) et s est la coordonnée curviligne le long de la trajectoire. La position du bord équivalent sera s_E, tel que :

$$\frac{eB_o}{mv} \int_{s_E}^{s_A} dS = \frac{e}{mv} \int_{o}^{s_A} B(s)\, ds = \frac{eB_o}{mv} (s_A - s_E)$$

d'où :

$$s_E = s_A - \frac{\int_{o}^{s_A} B(s)\, ds}{B_o}$$

Il est ainsi possible avec un modèle de champ uniforme jusqu'en s_E (fonction de Heaviside) de décrire le mouvement des électrons dans le plan radial ou, tout au moins, leur déviation angulaire. Enge (1964) a en effet montré que les trajectoires réelles présentent un petit décalage spatial par rapport aux trajectoires calculées dans ce modèle.

L'expérience montre que la distance Δs séparant le bord des pièces polaires et le bord magnétique équivalent est proportionnelle à l'épaisseur de l'entrefer D. Une bonne estimation consiste à prendre $\Delta s \simeq 0.6\ D$ ce qui permet, après un calcul théorique, de construire un aimant possédant des propriétés voisines de celles recherchées.

b) Potentialités et limites de l'approximation SCOFF.

L'approximation SCOFF consiste donc à remplacer des régions où le champ et ses dérivées varient rapidement par des régions de discontinuités (Cotte (1938)). Cette idée de zones de transition infiniment minces a été reprise par Leleyter et Slodzian (1971) pour décrire l'action de ces couches de passages sur des trajectoires situées hors du plan de symétrie. Pour essayer d'évaluer l'utilité et les limites de cette approximation, il est intéressant d'effectuer un bilan de l'influence des différentes composantes du champ de fuite. Celles-ci sont définies dans la figure 7 qui représente les projections dans les deux sections principales du spectro-

mètre de l'induction magnétique B_x B_y B_z en un point M.

Dans le même système de coordonnées, il est possible de définir les projections v_x v_y v_z de la vitesse d'une particule. La force de Lorentz s'écrit donc :

$$F_x = - e(v_y B_z - v_z B_y)$$

$$F_y = - e(v_z B_x - v_x B_z)$$

$$F_z = - e(v_x B_y - v_y B_x)$$

Parmi ces différents termes produits d'une composante de la vitesse et d'une composante de l'induction, on peut établir un classement suivant les ordres successifs d'importance car on sait que $B_y >> B_x$ ou B_z, et $v_z >> v_x$ ou v_y ; par conséquent, en tout point concerné le terme essentiel est $v_z B_y$ que l'on peut définir "terme d'ordre zéro" (souligné 2 fois dans les formules ci-dessus. Les termes $v_z B_x$ et $v_x B_y$ sont les facteurs du premier ordre (soulignés une fois). Les autres termes sont tous du second ordre.

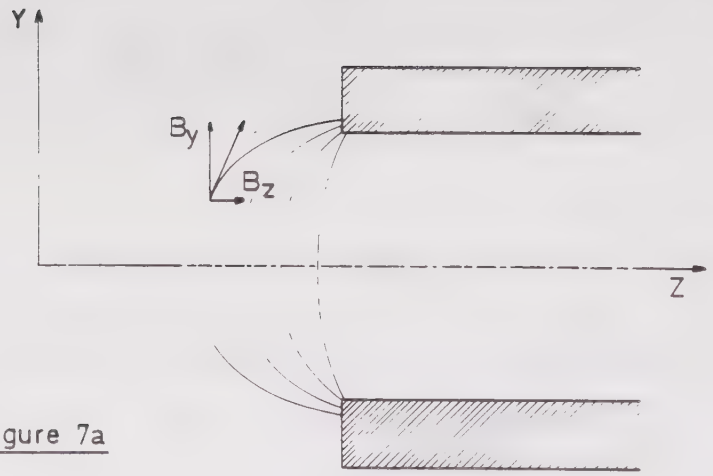


Figure 7a

2e section principale

Figure 7b

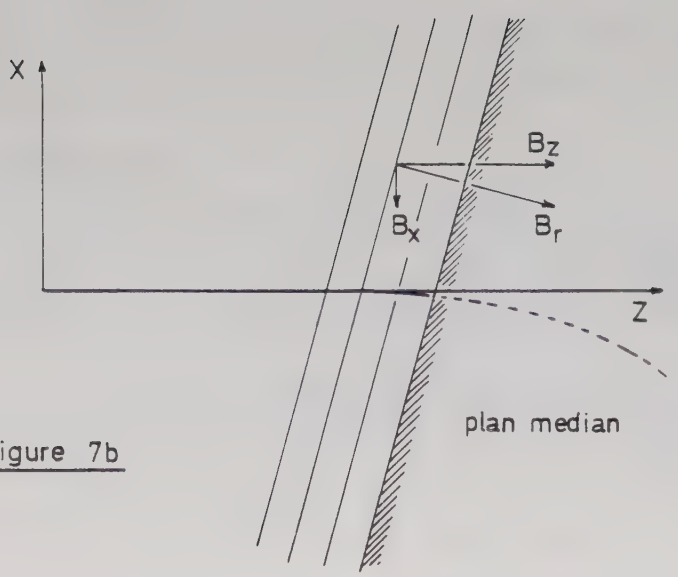


Figure 7b

Remarquons que $v_z B_y$ et $v_x B_y$ décrivent le mouvement dans le plan médian et la déviation résultante a déjà été calculée. La contribution importante à étudier maintenant est donc due au terme $v_z B_x$. C'est lui qui est responsable d'un effet de focalisation axiale lié à l'inclinaison des faces du secteur magnétique. En effet, la figure 7b montre que si la face d'entrée est perpendiculaire à la trajectoire principale, B_x sera partout nul. Dans le cas d'une face inclinée une approximation généralement utilisée depuis Cotte est d'écrire que B_x est proportionnelle à $y\,tg\beta_1$ et que son action est équivalente à celle d'une lentille mince de distance focale $R/tg\beta_1$.

Comme le montre clairement Enge (1964) ce modèle de bord abrupt a tendance à surestimer cet effet de focalisation radiale. C'est pourquoi plusieurs auteurs ont essayé d'améliorer cette description du champ de fuite en introduisant des modèles dits étendus : EFF (Extended Fringing Field).

c) Modèle à champ de fuite étendu (Enge (1964-1967), Heighway (1975).

Cette approche consiste à établir une meilleure approximation des différents termes des forces de Lorentz et de leur influence sur l'évolution des trajectoires. A cette fin, les composantes de l'induction et de la vitesse sont développées en termes successifs d'une série de Taylor. L'application des équations de Maxwell permet de calculer ses différents termes en fonction des dérivées successives $\partial B_y/\partial z$. L'intégration des équations du mouvement entre une

zone où l'induction est nulle à l'extérieur de l'aimant et une zone où elle est constante à l'intérieur de l'aimant permet d'exprimer les déviations de la trajectoire à partir de quelques intégrales simples de l'induction et de ses dérivées suivant z. Ces intégrales ont été estimée empiriquement par plusieurs auteurs : Wollnik (1965), Heighway (1975). Ce sont les équations de ce dernier (Annexe III) que nous avons introduites dans le calcul.

Signalons par ailleurs qu'il est utile de minimiser l'influence de ce champ de fuite magnétique en disposant au voisinage des zones d'entrée et de sortie du faisceau des "shunt" magnétiques destinés à éviter un trop large débordement des lignes de champ magnétique.

II.1.8 Faces incurvées

En 1948 Hintenberger calcule la forme idéale d'un spectromètre magnétique à champ constant, c'est-à-dire d'un spectromètre qui focaliserait parfaitement, dans le plan de première section principale, en un point B les électrons issus d'un point A. Nous discuterons ce problème dans un chapitre ultérieur, mais il est utile de rappeler dès maintenant que Hintenberger a introduit des solutions utilisant des surfaces cylindriques de génératrices parallèles au plan axial. C'est pourquoi, en suivant le procédé décrit dans le cas des faces inclinées nous avons étendu notre programme de calcul pour pouvoir traiter aussi le cas de faces incurvées de rayon de courbure R_1 et R_2 respectivement à l'entrée et à la sortie du secteur magnétique.

Par définition, nous considérerons le rayon de courbure positif dans le cas de faces convexes vers l'extérieur. Les formules utilisées sont rassemblées dans l'appendice II.

II.1.9 Algorithme

La figure 9 montre la succession des différentes étapes du calcul nécessaire pour relier les coordonnées dans le plan-objet du spectromètre (x_o, y_o, t_o, u_o, γ) aux coordonnées dans le plan image (x_i, y_i, t_i, u_i, γ). Le détail des formules est donné en appendice et la figure 8 résume les notations utilisées.

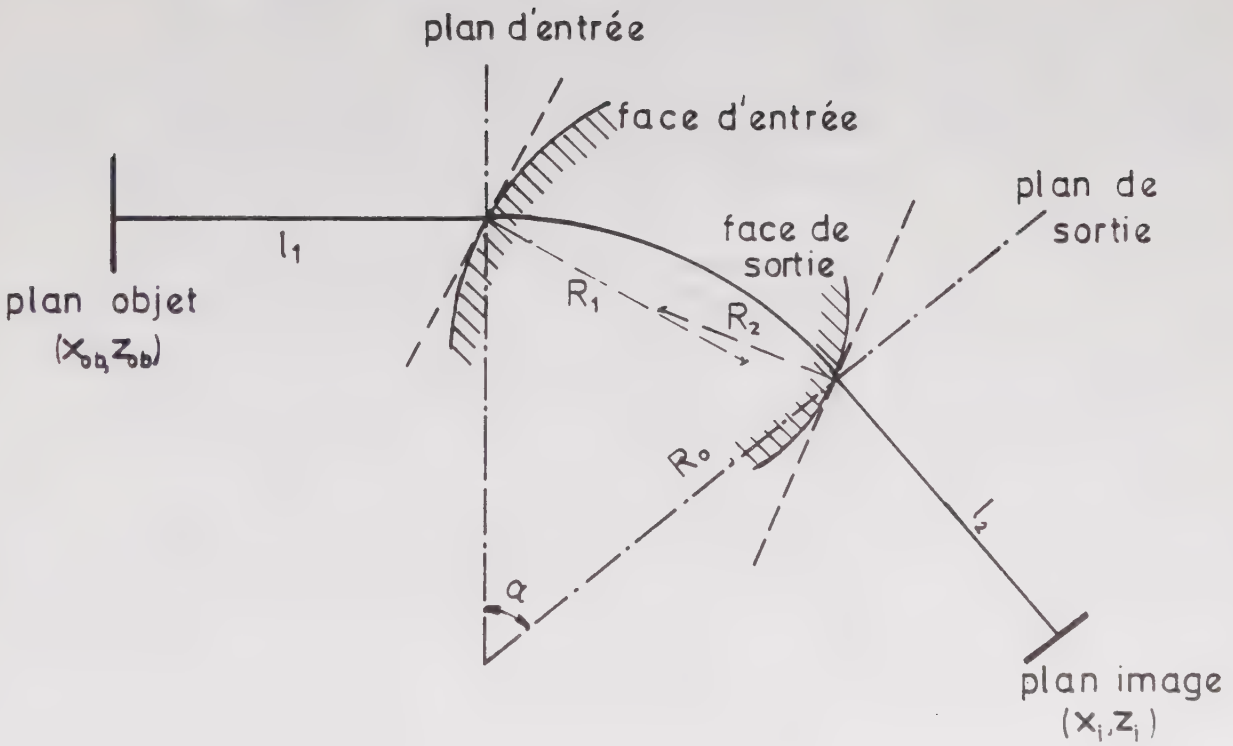
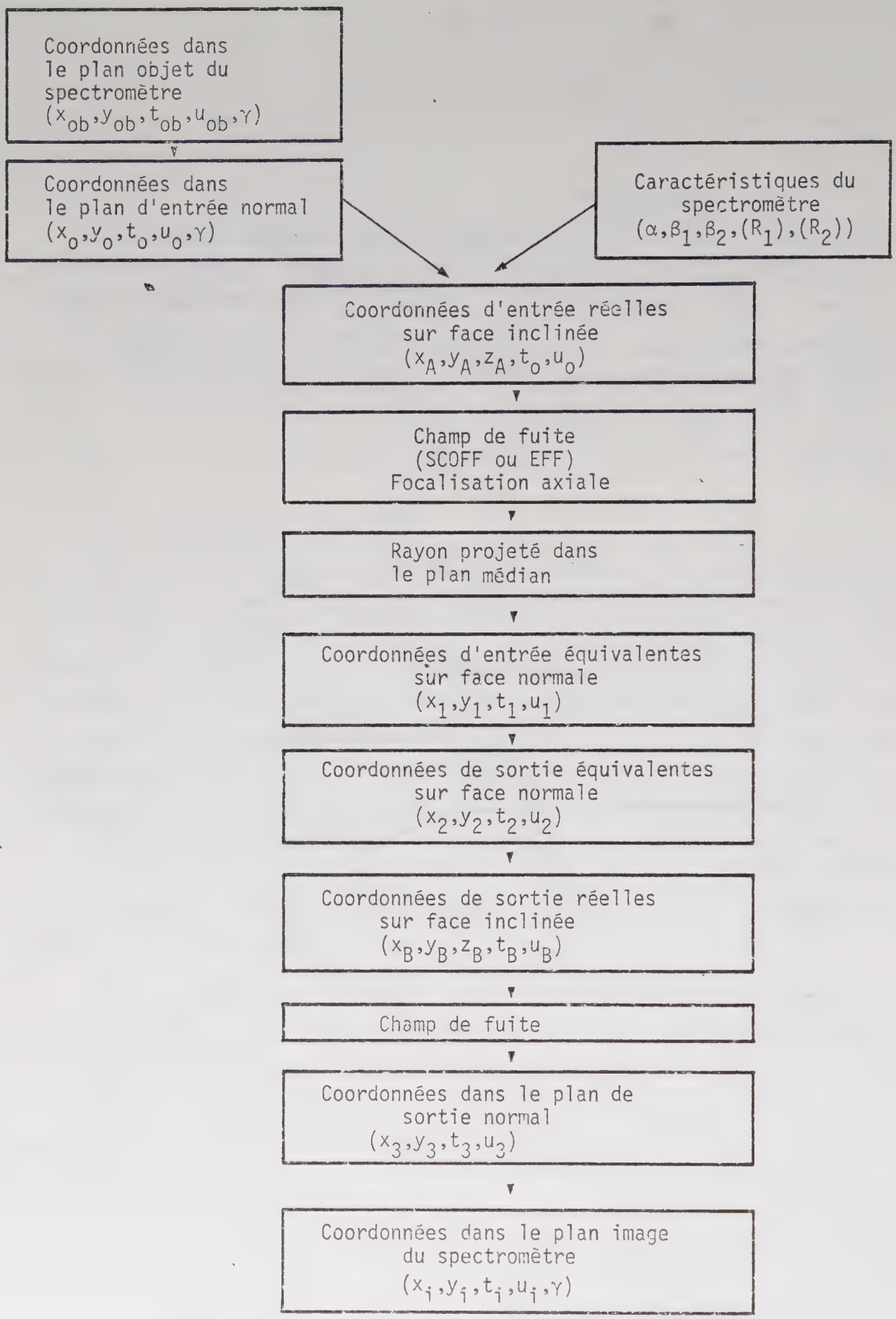


Figure 9


Coordonnées dans le plan objet du spectromètre $(x_{ob}, y_{ob}, t_{ob}, u_{ob}, \gamma)$
Coordonnées dans le plan d'entrée normal $(x_o, y_o, t_o, u_o, \gamma)$
Caractéristiques du spectromètre $(\alpha, \beta_1, \beta_2, (R_1), (R_2))$
Coordonnées d'entrée réelles sur face inclinée $(x_A, y_A, z_A, t_o, u_o)$
Champ de fuite (SCOFF ou EFF) Focalisation axiale
Rayon projeté dans le plan médian
Coordonnées d'entrée équivalentes sur face normale (x_1, y_1, t_1, u_1)
Coordonnées de sortie équivalentes sur face normale (x_2, y_2, t_2, u_2)
Coordonnées de sortie réelles sur face inclinée $(x_B, y_B, z_B, t_B, u_B)$
Champ de fuite
Coordonnées dans le plan de sortie normal (x_3, y_3, t_3, u_3)
Coordonnées dans le plan image du spectromètre $(x_i, y_i, t_i, u_i, \gamma)$

II.1.10 Développements limités et matrices de transfert.

Au cours de la discussion qui précède, nous avons écrit les formules trigonométriques complètes tout au moins dans les zones de champ constant. Une approximation usuelle est de ne considérer que les différents termes d'un développement en ordres successifs. Il est donc intéressant de comparer les résultats auxquels nous sommes parvenus avec ceux publiés par différents auteurs (Enge (1967)). En utilisant les systèmes de coordonnées et de paramètre introduits ci-dessus on peut écrire par exemple :

$$x_i = \left(\frac{x}{x}\right) x_{ob} + \left(\frac{x}{t}\right) t_{ob} + \left(\frac{x}{\gamma}\right)\gamma + \left(\frac{x}{x^2}\right) x_{ob}^2 + \left(\frac{x}{xt}\right) x_{ob}t_{ob} + \left(\frac{x}{t^2}\right) t_{ob}^2 + \ldots$$

où les termes entre parenthèses constituent une écriture abrégée des différents coefficients du développement.

Si l'on arrête ce développement au premier ordre, on est en présence d'un système linéaire qui s'écrit facilement sous forme matricielle. Au premier ordre, les coordonnées radiales et axiales sont séparables ; on aboutit donc aux équations :

$$\begin{pmatrix} x_i \\ t_i \\ \gamma \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} M_{11} & M_{12} & M_{13} \\ M_{21} & M_{22} & M_{23} \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} x_{ob} \\ t_{ob} \\ \gamma \end{pmatrix}$$

avec

$$\left(\frac{x}{x}\right) = M_{11}$$

$$\left(\frac{x}{t}\right) = M_{12}$$

$$\left(\frac{x}{\gamma}\right) = M_{13}$$

$$\begin{pmatrix} y_i \\ u_i \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} A_{11} & A_{12} \\ A_{22} & A_{21} \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} y_{ob} \\ u_{ob} \end{pmatrix}$$

Soulignons la signification physique des coefficients les plus importants :

M_{11} et A_{11} désignent les grandissements radial et axial.

M_{13} est la dispersion

M_{12} et A_{12} mesurent le déplacement de la trajectoire dans le plan image pour une variation angulaire dans le plan objet. On parlera de focalisation radiale quand M_{12} est nul, de focalisation axiale si $A_{12} = 0$ et de double focalisation quand les deux coefficients sont simultanément nuls. Cette condition de double focalisation permet de définir les couples de points stigmatiques pour le spectromètre. En outre, cette écriture matricielle a l'avantage de se prêter à une description aisée de la trajectoire à travers une succession d'instruments optiques (espace libre, interface, champ magnétique constant..) sous forme du produit de toutes les matrices intermédiaires.

Pour un spectromètre possédant des faces planes et perpendiculaires à la trajectoire principale, le développement des formules établies au paragraphe II.1.4 et 5 permet de retrouver les coefficients suivants :

$$\begin{pmatrix} x_i \\ t_i \\ \gamma \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} (\cos\alpha - \ell_2 \sin\alpha) & (\sin\alpha + (\ell_1 + \ell_2)\cos\alpha - \ell_1\ell_2\sin\alpha) & (1 - \cos\alpha + \ell_2\sin\alpha) \\ -\sin\alpha & (\cos\alpha - \ell_1\sin\alpha) & \sin\alpha \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x_{ob} \\ y_{ob} \\ \gamma \end{pmatrix}$$

$$\begin{pmatrix} y_i \\ u_i \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & \alpha + \ell_1 + \ell_2 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} y_{ob} \\ u_{ob} \end{pmatrix}$$

Lorsqu'on désire pousser les développements au second ordre la situation se complique rapidement car il faut introduire des matrices 20x20 portant sur le système de coordonnées :

$x, t, y, u, \gamma, x^2, xt, xy, xu, x\gamma, t^2, ty, tu, t\gamma, y^2, yu, y\gamma, u^2, u\gamma, \gamma^2$

En fait, lorsque l'on considère le transfert du plan objet au plan image, une matrice rectangulaire 4x20 est suffisante pour laquelle seulement 30 termes sont différents de zéro. Parmi ceux-ci, signalons le rôle particulier des coefficients x/t^2 et x/u^2 dits coefficients d'aberration d'ouverture. Une des voies habituellement suivie pour améliorer les propriétés des spectromètres a été de les réduire autant que possible ; mais nous discuterons de l'insuffisance de ce critère.

II.2 QUALITES D'UN SPECTROMETRE

II.2.1 Fonction réponse d'un spectromètre

La connaissance de l'équation des trajectoires ou de son développement limité permet de calculer pour un électron traversant le plan objet avec les coordonnées $(x_{ob},y_{ob},t_{ob},u_{ob},\gamma)$ ses coordonnées (x_i,y_i,t_i,u_i,γ) dans le plan image. Ceci est insuffisant pour apprécier les qualités d'un spectromètre ; en effet, ce qui est important, c'est de savoir comment le spectromètre répond à l'ensemble des N particules constituant le faisceau traversant le plan objet pendant la durée τ de l'expérience. On peut caractériser cette distribution objet par une fonction intensité $I_1(x_{ob},y_{ob},t_{ob},u_{ob},\gamma)$. Le problème à résoudre est donc de calculer la distribution intensité $I_2(x_i,y_i,t_i,u_i,\gamma)$ qui lui correspond dans le plan image où l'on situe la fente d'entrée du détecteur.

Le principe général : "deux trajectoires définies dans l'espace des phases ne peuvent se couper" entraîne l'existence d'une relation bi-univoque entre les coordonnées du plan objet et du plan image reliées par les équations de la trajectoire :

$$x_i = \chi(x_{ob}, y_{ob},t_{ob},u_{ob},\gamma)$$

$$y_i = \xi(x_{ob},y_{ob},t_{ob},u_{ob},\gamma)$$

$$t_i = \phi(x_{ob},y_{ob},t_{ob},u_{ob},\gamma)$$

$$u_i = \psi(x_{ob},y_{ob},t_{ob},u_{ob},\gamma)$$

Il en résulte une relation entre les intensités I_2 et I_1 :

$$I_2(x_i,y_i,t_i,u_i,\gamma) = I_1\{\chi^{-1}(x_i,y_i,t_i,u_i,\gamma),\xi^{-1},\phi^{-1},\psi^{-1}\}\times\{\partial_1/\partial_2\}$$

où ∂_1/∂_2 représente le jacobien de la transformation.

Dans cette équation ont été introduites les fonctions inverses χ^{-1}, $\xi^{-1},\phi^{-1},\psi^{-1}$ qui permettent de passer du système image au système objet. Ceci est possible à cause du théorème de réciprocité et il faut prendre soin de renverser le sens du champ magnétique au

cours de cette opération. Pratiquement, le détecteur situé dans le plan image intègre l'intensité sur toutes les directions contenues à l'intérieur d'un certain angle solide. Par conséquent, les intensités mesurées sont fonction uniquement des variables spatiales et pour les évaluer il suffit d'intégrer l'intensité I_2 sur les variables angulaires. On détermine ainsi une carte de l'intensité dans le plan image correspondant à une perte d'énergie γ par la formule :

$$I_2(x_i,y_i) = \iiint I_2(x_i,y_i,t_i,u_i)dt_i du_i$$

L'information concernant la perte d'énergie γ est principalement contenue dans la direction radiale x. Par conséquent, on ne perd pas cette information et on augmente le signal en intégrant l'intensité ci-dessus définie, dans la direction y (ce qui revient pratiquement à compter les électrons passant par une fente disposée dans le plan image parallèlement à l'induction magnétique B_y). Dans ce cas, on mesure une courbe :

$$I_2(x_i) = \iiint I_2(x_i,y_i,t_i,u_i)dt_i du_i dy_i$$

II.2.2 Pouvoir de résolution et facteur de transmission

Le pouvoir de résolution d'un spectromètre mesure la différence d'énergie qu'il permet de discriminer. Pour tous les électrons d'énergie $(1 + \gamma)$ donnée, nous avons montré que le spectromètre délivre un signal possédant une certaine extension dans le plan image du spectromètre : $I_2(x_i,y_i,t_i,u_i)$, c'est sa réponse percussionnelle à une fonction Dirac en énergie. Elle dépend bien évidemment de la distribution spatiale et angulaire au niveau du plan objet.

Pour des électrons d'énergies différentes $(1 + \gamma_1)$ et $(1 + \gamma_2)$ le spectromètre fournit deux signaux réponses dans le plan image, que l'on suppose identiques mais séparés d'une distance Δx dans la direction radiale. Cette approximation est valable tant que $(\gamma_2 - \gamma_1)$ reste faible. Dans ce cas, on peut introduire au premier ordre une relation $\Delta x = D(\gamma_2 - \gamma_1)$ permettant de définir un coefficient de dispersion D pour le spectromètre.

. Le calcul de ces caractéristiques (dispersion et résolution) s'effectue donc au moyen d'une intégrale triple de la fonction image I_2 déjà mentionnée :

$$I_2(x_i) = \iiint I_2(x_i, y_i, t_i, u_i)\, dy_i\, dt_i\, du_i$$

Une telle courbe réponse est schématisée ci-dessous :

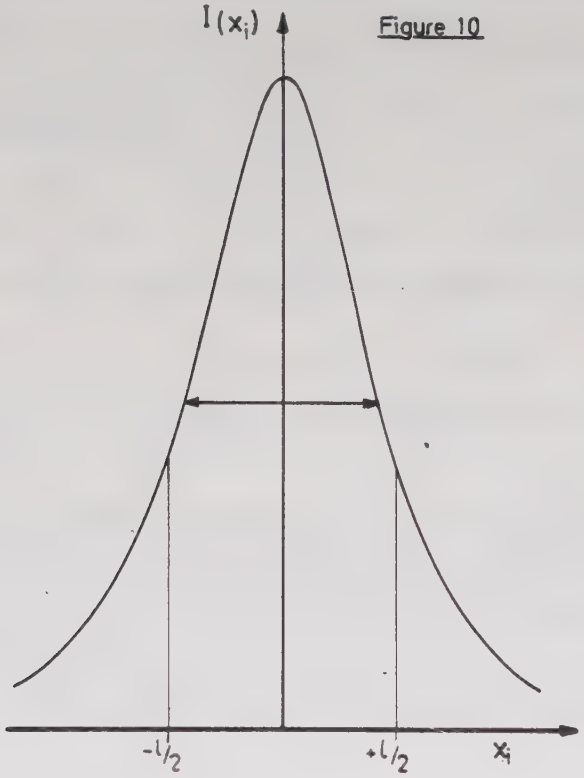


Figure 10

A partir de cette fonction réponse on peut définir :

1) Le facteur de transmission du spectromètre, comme le rapport de l'intégrale de cette fonction (sur une longueur ℓ correspondant à la largeur du détecteur) au nombre total d'électrons entrant dans le spectromètre :

$$\eta = \frac{\int_{-\ell/2}^{\ell/2} I_2(x_i)\, dx_i}{\int_{-\infty}^{+\infty} I_2(x_i)\, dx_i}$$

2) Le pouvoir de résolution se définit correctement en considérant la superposition des courbes réponses pour deux énergies légèrement différentes. Suivant le degré d'optimisme de l'expérimentateur, on peut utiliser différents critères, dépendant de la profondeur de l'échancrure séparant les deux pics. Ceci conduit, lorsque la réponse obéit à un profil simple du type gaussien, à des définitions telles que largeur à mi-hauteur, largeur à 1/e.

Plusieurs auteurs ont proposé (Egerton et Lyman(1975))une formule permettant d'évaluer le pouvoir de résolution à partir des coefficients de transfert. Sous sa forme la plus générale, elle peut s'écrire :

$$\Delta x = \{(D.\delta E_o)^2+((\frac{x}{x})r_m)^2+((\frac{x}{t})\theta_m)^2+((\frac{x}{x^2})r^2_m)^2+((\frac{x}{xt})r_m\theta_m)^2$$

$$((\frac{x}{y_u})r_m\theta_m)^2 + ((\frac{x}{t^2})\theta_m{}^2)^2 + ((\frac{x}{u^2})\theta^2_m)^2 + ((\frac{x}{y^2})r^2_m)...\}^{1/2}$$

Dans ce développement, le premier terme (δE_o) représente la largeur naturelle du rayonnement incident, les termes en (x/x) et (x/t) correspondent au coefficient de transfert du premier ordre (en général (x/t) = 0 pour des conditions de stigmatisme), les coefficients suivants décrivent les différentes contributions du second ordre.

Dans une telle formule on a ajouté quadratiquement tous ces termes, ce qui n'est strictement valable que pour des distributions gaussiennes dont les écarts quadratiques moyens sont respectivement r_m et θ_m. Une discussion qualitative de ces différents effets a souvent été proposée à partir de la formule réduite.

$$\Delta x = \{(D.\delta E_o)^2 + ((\frac{x}{x})r_m)^2 + (C.\theta_m{}^2)^2\}^{1/2}$$

dans laquelle on représente les coefficients du second ordre les plus importants par l'intermédiaire d'un seul coefficient d'aberration C que l'on cherche à minimiser. On ne manquera pas de remarquer que cette formulation néglige un certain nombre de termes importants. En résumé, le pouvoir de résolution d'un spectromètre est une caractéristique qui dépend de nombreux paramètres, et en particulier des

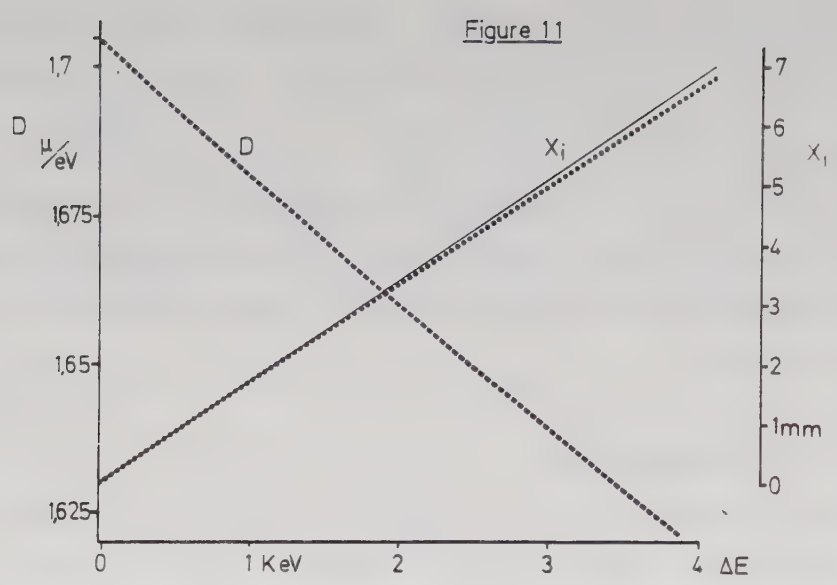
distributions à l'entrée par l'intermédiaire de leur écart quadratique moyen r_m et θ_m. Dire qu'un spectromètre possède une résolution de 0.6 eV ne signifie rien, si on ne précise pas les conditions dans lesquelles cette performance est réalisée. Un spectromètre peut être très bon dans certaines circonstances et très mauvais dans d'autres. C'est ce qui nous a amenés à consacrer une grande partie de l'étude qui suit au problème du couplage entre le spectromètre et le microscope.

II.2.3 Dispersion

C'est la propriété du spectromètre qui permet de relier l'impact d'une trajectoire dans le plan image, à une certaine échelle en énergie. Elle s'exprime en micron (µm) par electronvolt (eV).

Il existe une façon approchée d'étudier l'évolution de ce coefficient D, c'est de suivre le déplacement du point impact dans le plan image correspondant à une trajectoire ayant comme coordonnées $x = 0$, $y = 0$, $t = 0$, $u = 0$ dans le plan objet (rayon principal) (figure 11). Nous avons pu vérifier en effet au cours de calculs de simulation qu'il n'existait pratiquement pas de différence entre la coordonnée du rayon principal et celle du maximum de l'intensité dans le plan image. Cette approche se prête bien à l'utilisation des coefficients de transfert. La relation $x_i = (x/\gamma)\gamma+(x/\gamma^2)\gamma^2$ décrit au 2ème ordre le déplacement radial du rayon principal en fonction de la perte d'énergie. De façon générale, on a intérêt à augmenter le facteur de dispersion dans un spectromètre, car on réduit ainsi l'influence de la taille finie de la fente de détection sur la résolution énergétique. Cette remarque prendra toute son importance quand il sera possible d'utiliser des réseaux linéaires de détecteurs dont la taille des cellules élémentaires ne peut pas être rendue aisément aussi petite qu'on le désire.

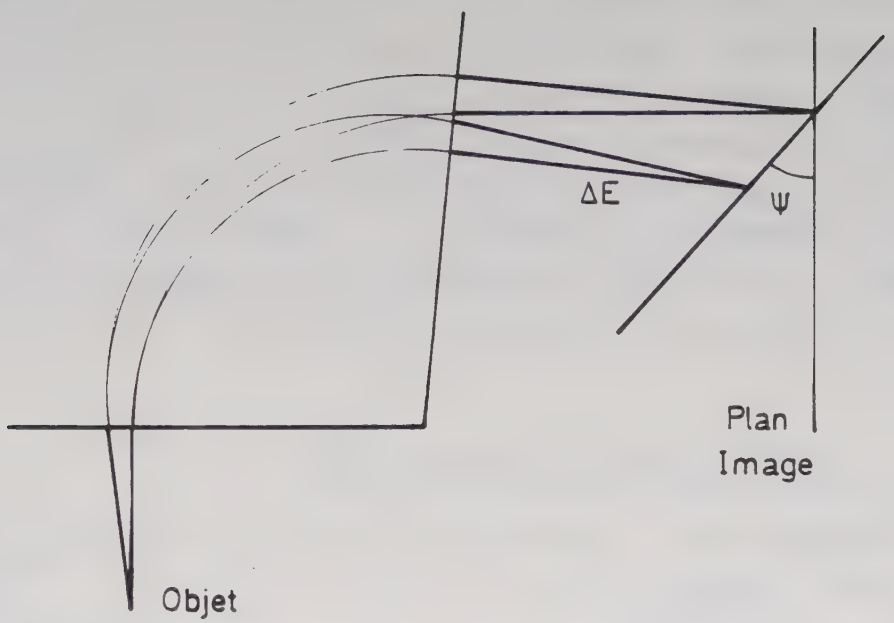
Figure 11



II.2.4 Inclinaison ψ du plan de dispersion

La figure 12 montre que le point de focalisation d'un faisceau ayant perdu l'énergie ΔE n'est pas forcément situé dans le plan image du spectromètre. C'est une caractéristique des systèmes dispersifs orthogonaux que d'avoir un plan de dispersion qui n'est pas toujours normal à la trajectoire principale. Cette inclinaison doit être prise en compte si l'utilisation d'une optique post spectromètre est envisagée pour augmenter le pouvoir dispersif. Dans la conception d'un spectrographe à détection parallèle, la connaissance de ce paramètre est également nécessaire, ne serait-ce que pour optimiser la position des différents détecteurs. Enfin, cet effet ne doitpas être oublié dans un spectromètre à fente classique car il diminue notablement le pouvoir de résolution de celui-ci à mesure que croît la perte d'énergie ΔE si le balayage en énergie est réalisé à l'aide de déflectrices auxiliaires.

Figure 12



Une approche simplifiée permet de calculer (Appendice IV) la pente à l'origine du plan image de la surface de dispersion. Dans le plan de première section principale, on trouve :

$$\operatorname{tg}\ \psi = \frac{(x/t\gamma)}{(x/\gamma)(t/t)}$$

On reconnaît au dénominateur le grandissement angulaire (t/t) et le coefficient de dispersion au premier ordre $D = (x/\gamma)$. Cette formule souvent oubliée dans les ouvrages classiques est déjà signalée dans l'article de Parker, Utlaut et coll.(1978).De même, l'inclinaison de la surface de focalisation axiale se calcule par la formule :

$$\operatorname{tg}\psi' = \frac{(y/u\gamma)}{(u/u)(x/\gamma)}$$

II.3 CALCUL PRATIQUE D'UN SPECTROMETRE

Le calcul pratique d'un spectromètre magnétique à champ constant se décompose en deux étapes : la première consiste à déterminer la position des faces d'entrée et de sortie effectives pour un système focalisé. Dans une seconde étape, on vérifie que le système ainsi conçu est réalisable pratiquement et on peut développer un calcul plus complet pour s'assurer qu'il répond bien aux performances espérées. Au cours de ce paragraphe, nous nous sommes inspirés de nombreux travaux et tout particulièrement de l'approche de Shuman (1981).

II.3.1 Focalisation au premier ordre

La première condition d'utilisation d'un spectromètre est qu'il soit doublement focalisé pour le couple de points (dit stigmatique) objet-image ; ceci équivaut à dire que les deux coefficients du premier ordre (x/t) et (y/u) introduits ci-dessus sont simultanément nuls.

Dans le cadre de l'approximation SCOFF, on peut exprimer analytiquement cette condition de double focalisation. Les cinq paramètres qui interviennent, soit α, β_1, β_2, ℓ_1 et ℓ_2 sont reliés par les deux équations : $(x/t) = 0$ et $(y/u) = 0$. Il est donc possible de choisir arbitrairement trois de ces grandeurs, en général α, β_1, β_2 ou α, ℓ_1, ℓ_2. L'équation qui détermine le paramètre suivant est une équation du second degré qui possède deux solutions. Par conséquent, pour une géométrie α, β_1, β_2 donnée, un spectromètre possède dans le meilleur des cas deux couples de points stigmatiques. A l'inverse, dans le cas où les positions de source et d'image sont imposées, l'équation exprimant $tg\beta_1$ en fonction de α, ℓ_1, ℓ_2 s'écrit :

$$[2\alpha \sin\alpha + \ell_2(\sin\alpha + \alpha\cos\alpha)]\, tg^2\beta_1$$

$$+ [2(\alpha\cos\alpha - \sin\alpha) - \alpha\ell_2 \sin\alpha]\, \ell_1\, tg\, \beta_1$$

$$- \ell_2(\sin\alpha + \ell_1 \cos\alpha) - (\ell_1 + \alpha)((2 - \ell_1) \sin\alpha + (2\ell_1 + 1) \cos\alpha = 0$$

Cette équation possède deux solutions réelles lorsque son discriminant est positif. Ce discriminant est lui-même un trinome du second degré en ℓ_2 ou ℓ_1 ; il est aussi possible pour un choix de α et de ℓ_1 de déterminer le domaine de ℓ_2 pour lequel il existe des solutions en $tg\beta_1$ et $tg\beta_2$. Pour les valeurs frontières ℓ_2 min et ℓ_2 max on a une solution double en $tg\beta_1$ (et $tg\beta_2$). La figure 13 présente les résultats de l'approximation SCOFF pour un spectromètre pouvant être implanté sur le STEM. (α = 90°, ℓ_1 = 3,835)

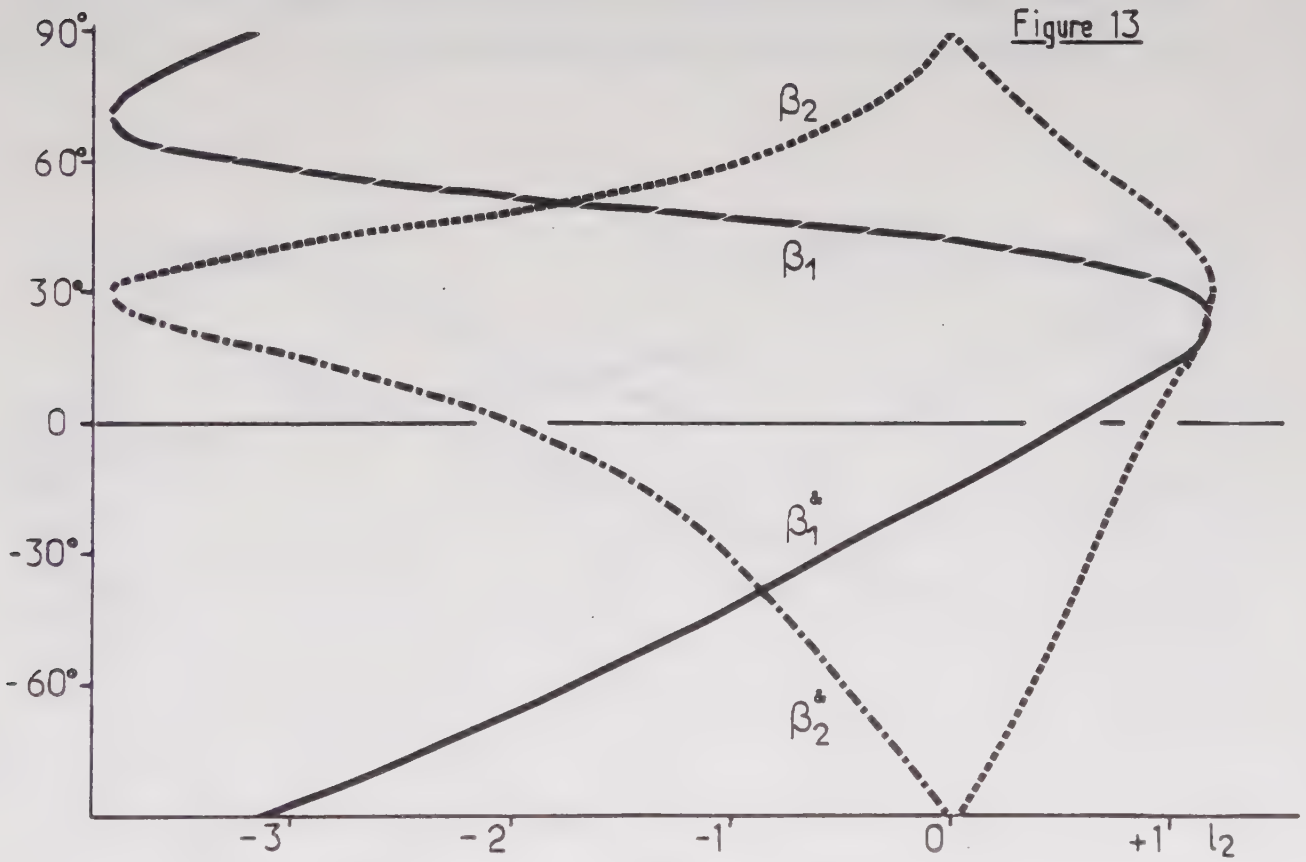


Figure 13

Sans entrer ici dans les détails on peut signaler qu'une des solutions est toujours meilleure que l'autre : un grand angle β_2 est préférable car il est responsable d'une dispersion importante. Il faut cependant rester dans des limites raisonnables que nous préci-

serons plus loin. Une approche plus réaliste doit tenir compte de la largeur finie du champ de fuite et il est nécessaire de faire appel au modèle EFF. Cet effet est responsable, comme nous l'avons déjà signalé d'une perte de la focalisation dans le plan axial, dont on peut rendre compte en remplaçant les valeurs de tgβ par les valeurs corrigées de tg β_v. L'appendice 3 rappelle les formules empiriques de Heighway. Dans ce modèle, l'équation $tg\beta_1 = f(\alpha, \ell_1, \ell_2)$ devient transcendante et doit être résolue numériquement. La méthode que nous avons utilisée diffère de celle employée par Shuman (Newton) : nous avons considéré le terme correctif à tgβ comme une perturbation aux valeurs données dans l'approximation SCOFF, ce qui permet une convergence rapide des calculs et de suivre l'évolution des deux solutions.
Les résultats concernant la situation déjà utilisée pour la figure 13 sont présentés dans la figure 14. Nous avons supposé D/R = 0.15 et l'intégrale de Heighway correspondante égale à y_1 = 0.174, y_2=0.174.

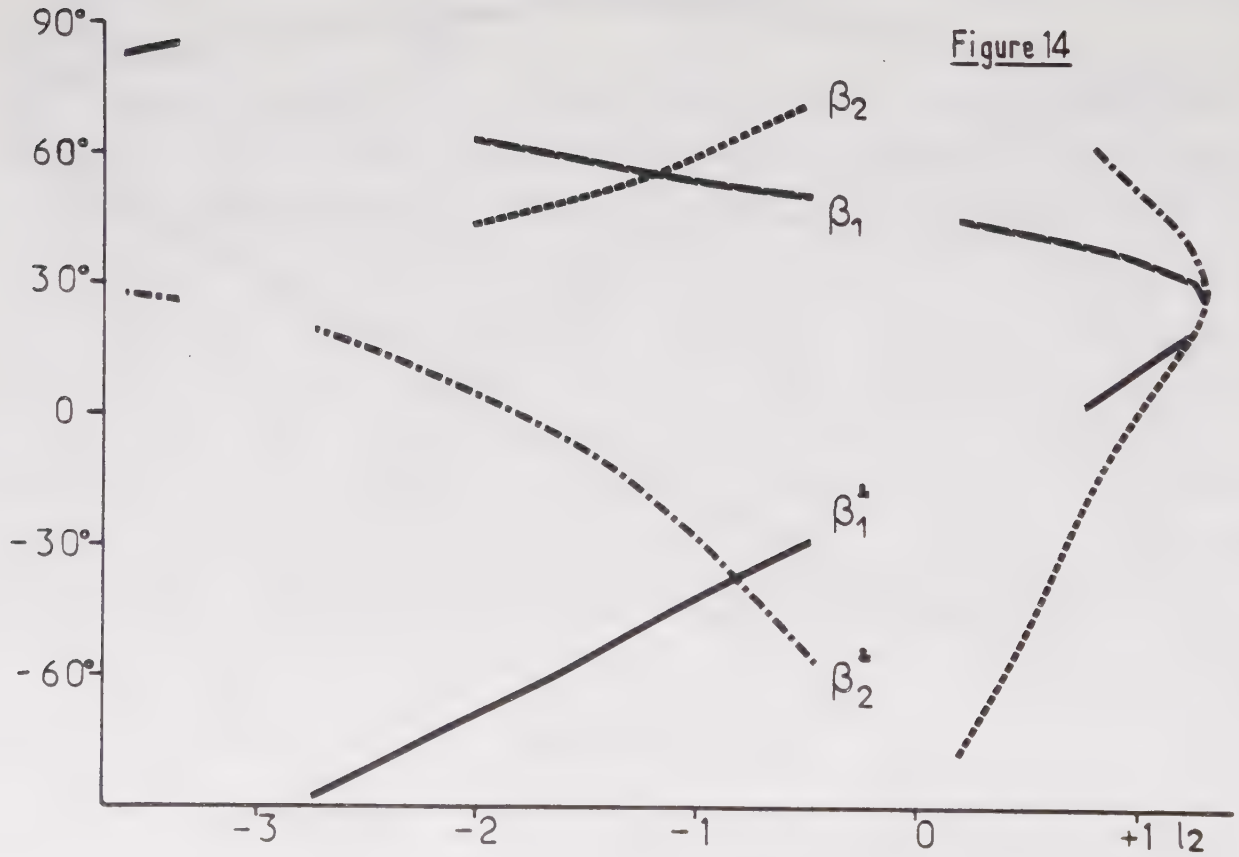


Figure 14

Le domaine d'existence des solutions en ℓ_2 est globalement déplacé vers les valeurs positives car on focalise moins dans le plan axial. On note en outre des zones où les solutions ne sont plus calculables (elles correspondent aux situations dans lesquelles $tg\beta \to \infty$ dans l'approximation SCOFF).

La valeur y_1 utilisée correspond en fait à une face "shuntée" à une distance D/2. Pour une face libre l'extension du champ de fuite naturelle correspond à une valeur $y_1 = 0,475$, ce qui n'est pas sans changer les conditions de focalisation. Nous avons essayé d'estimer l'influence de l'extension du champ de fuite sur la face d'entrée du spectromètre en faisant varier la valeur de y_1 entre les limites 0,174 et 0,475. Les résultats sont présentés dans la figure 15.

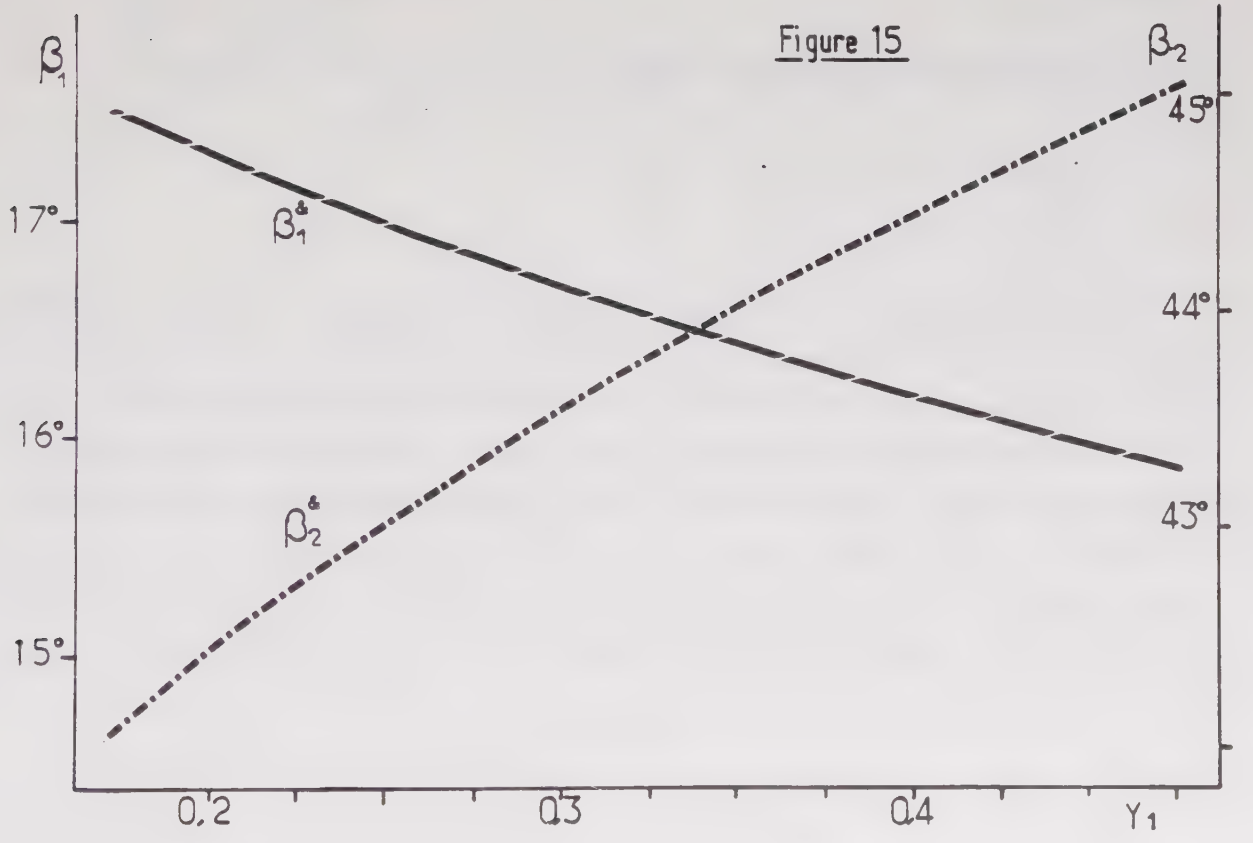


Figure 15

II.3.2 Optimisation des termes du second ordre

L'étude des trajectoires nous a montré que les principaux termes d'aberrations du second ordre étaient les termes d'ouverture (x/t^2),(x/u^2) et le coefficient $(x/t\gamma)$ proportionnel à l'inclinaison du plan de dispersion. L'ordre de grandeur de ces contributions respectives est, bien sûr, déterminé par les valeurs de l'angle d'acceptance θ et de la largeur énergétique du faisceau γ ($10^{-6} \lesssim \theta^2 \lesssim 10^{-3}$ alors que $10^{-8} \lesssim \gamma\theta \lesssim 10^{-6}$). Il est possible d'annuler deux de ces trois coefficients en jouant sur la courbure des faces d'entrée et de sortie du spectromètre. En effet, si on introduit les coefficients de courbure :

$$C_1 = \frac{1}{R_1 \cos^3\beta_1} \qquad \text{et} \qquad C_2 = \frac{1}{R_2 \cos^3\beta_2}$$

on montre que les coefficients de transfert varient linéairement en C_1, C_2 :

$$(x/t^2) = \text{Cte} + A\,C_1 + B\,C_2$$

$$(x/u^2) = \text{Cte} + E\,C_1 + F\,C_2$$

$$(x/t\gamma) = \text{Cte} + G\,C_2$$

Généralement, on se propose donc d'annuler les deux premiers coefficients d'aberration (x/t^2) et (x/u^2) par un choix astucieux de R_1 et de R_2 et on calcule la valeur correspondante de $(x/t\gamma)$. Les résultats sont présentés sous forme de courbes exprimant les variations des valeurs de R_1 et R_2 qui annulent les aberrations d'ouverture du second ordre en fonction du paramètre ℓ_2, pour la même géométrie que précédemment et dans le cas de l'approximation EFF avec $y_1 = 4{,}75$ $y_2 = 0{,}174$ (voir II.5.2c) - figure 16a.

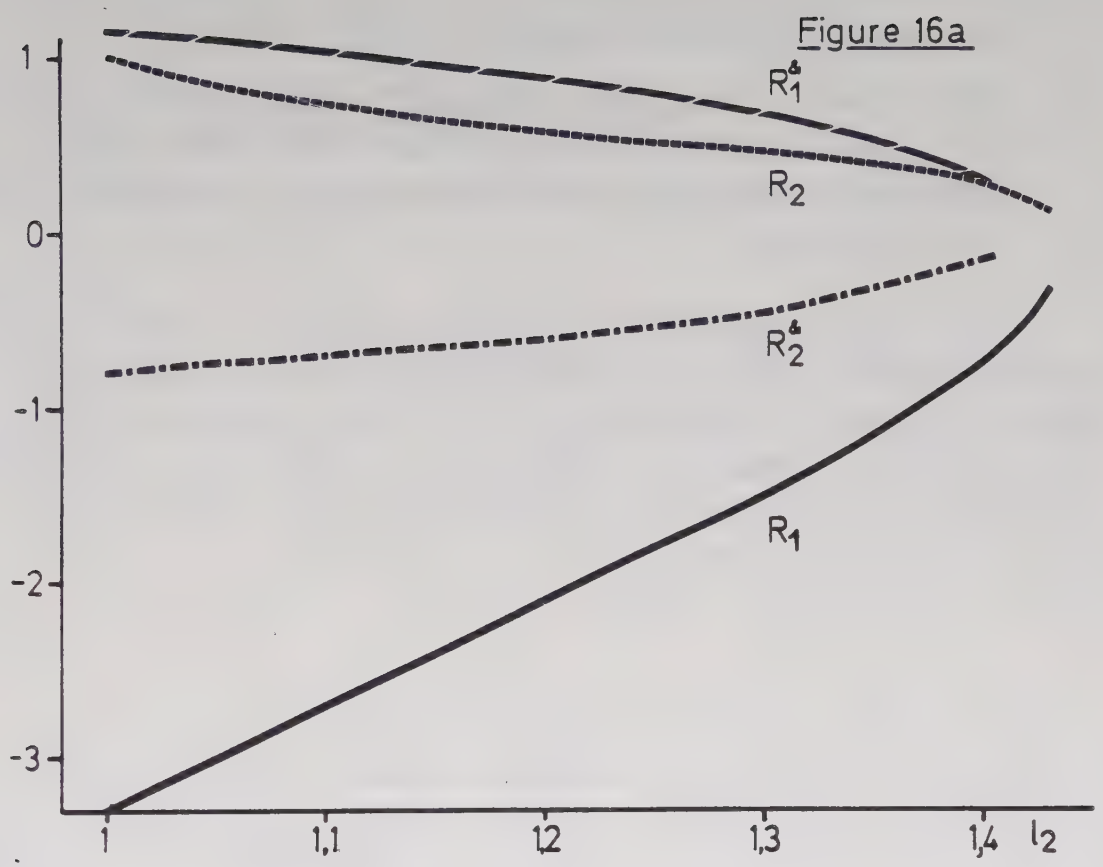


Figure 16

Quand on étudie la variation associée de $(x/t\gamma)$ on constate qu'il existe une valeur de ℓ_2 qui annule simultanément les trois coefficients du second ordre (ici voisine de 1,26) - figure 16b.

II.3.3 Conclusion

Pour assurer la conception d'un spectromètre magnétique, l'étude précédente nous conduit donc à adopter la démarche suivante :

1) On choisit a priori α et ℓ_1.

2) On fait varier ℓ_2 dans la gamme des solutions possibles.

3) A chaque valeur de ℓ_2 correspondent deux couples d'angles β_1 et β_2.

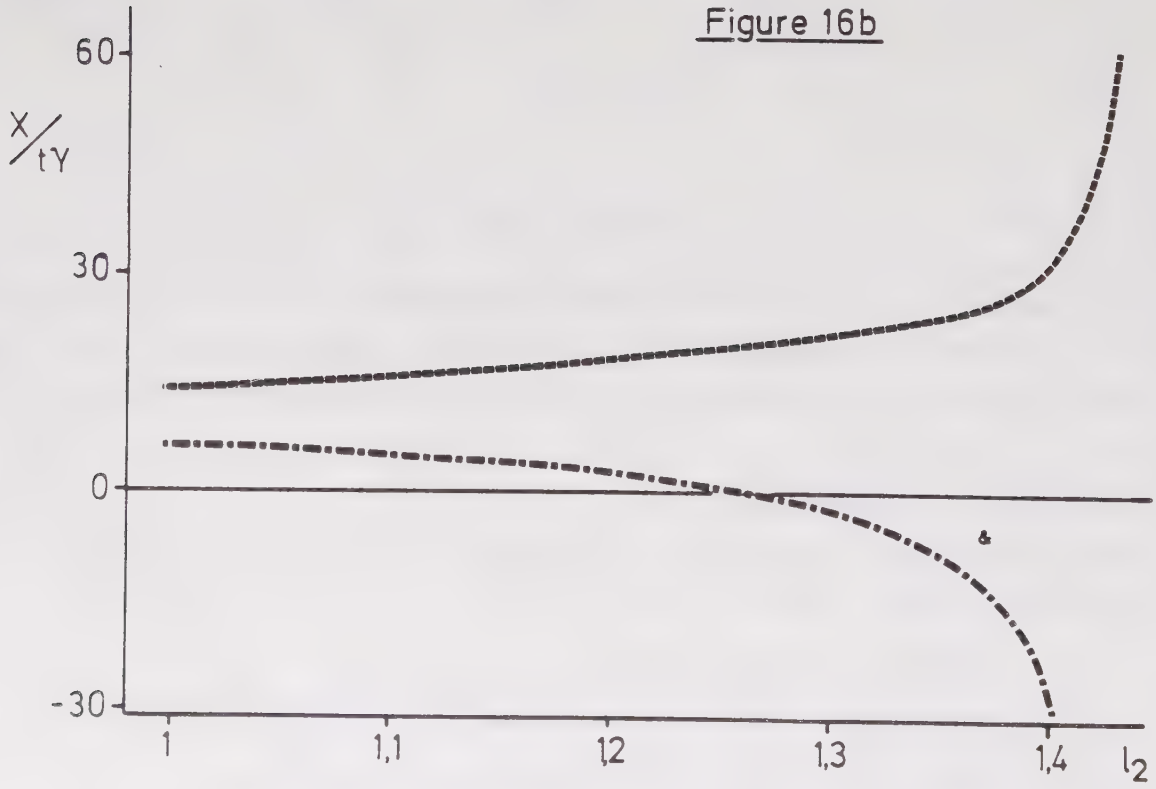
4) Pour ces valeurs, on calcule R_1, R_2 qui annulent (x/t^2) et (x/u^2).

5) En étudiant le comportement de $(x/t\gamma)$ en fonction de ℓ_2 on choisit la valeur définitive de ℓ_2.

6) Théoriquement, dans ces conditions, on a calculé un spectromètre doublement focalisé, corrigé des aberrations du second ordre, et dont le plan de dispersion est perpendiculaire à la trajectoire.

Pour aller plus loin, il serait nécessaire d'étudier les variations de R_1 et R_2 en fonction de α et de ℓ_1 avec comme critère de choix : la sélection des valeurs maximales de R_1 et R_2 pour des raisons d'usinage, l'obtention d'une dispersion élevée ou la réduction des aberrations du troisième ordre.

Figure 16b



II.4 PROBLEMES POSES PAR LE COUPLAGE AVEC UN STEM

II.4.1 Constitution du microscope

Ce paragraphe constitue un résumé du travail qui sera décrit dans la thèse de C. Mory.

a) Le canon

Les performances exceptionnelles de cette génération d'instruments sont en particulier dues à l'utilisation d'un canon à effet de champ qui est capable de délivrer au niveau de l'échantillon une brillance $B = I/S\Omega$ supérieure à 10^8 A/cm^2.stéradian. Cette propriété est la conséquence de l'extension spatiale très réduite de la source virtuelle d'électrons située au centre de la pointe émissive.

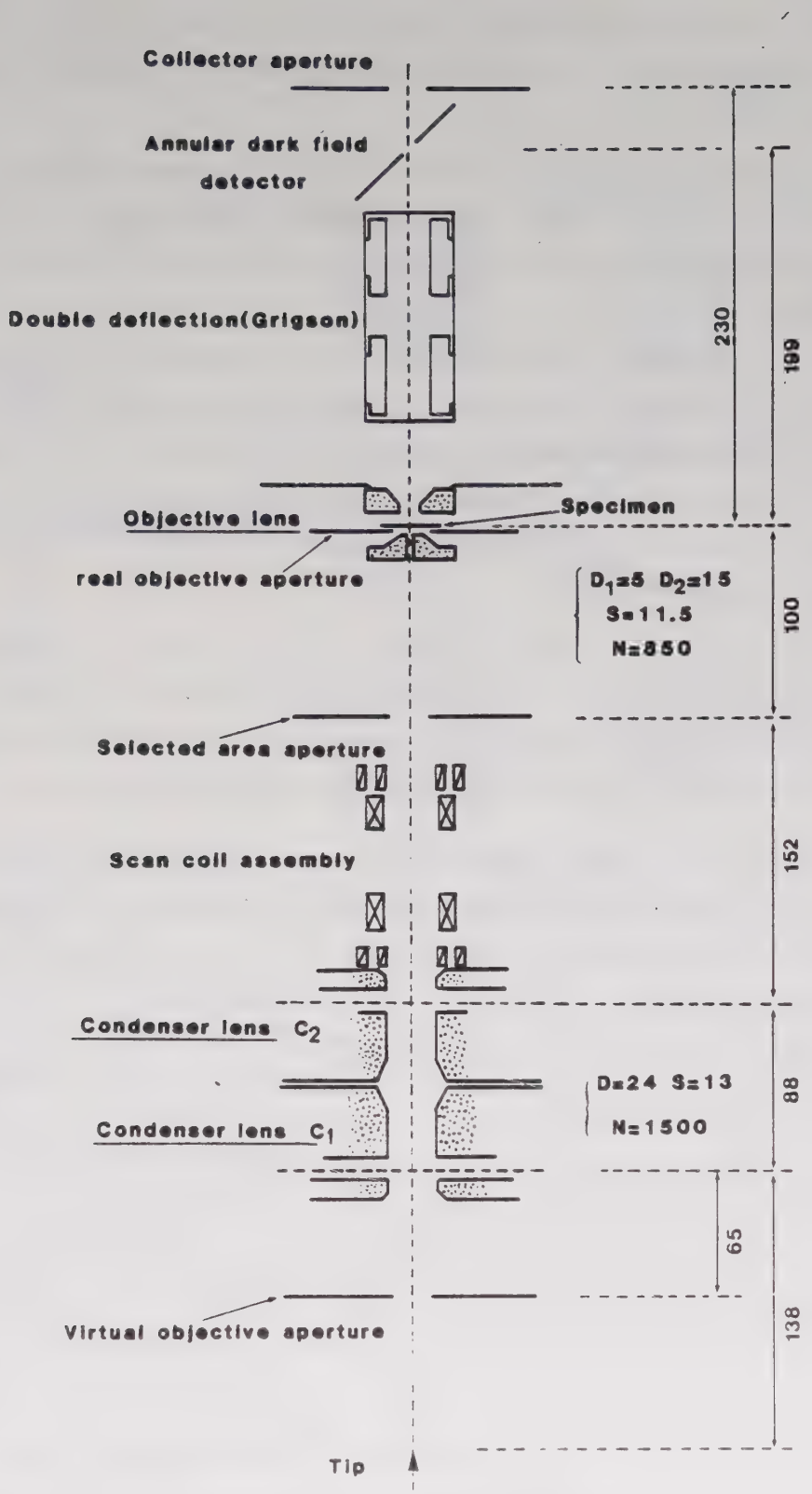
Dans les conditions habituelles de travail du microscope, une tension d'extraction comprise entre 3 et 5 kV permet d'obtenir un courant total compris entre 5 et 100 µA à partir d'une pointe de tungstène monocristallin d'orientation préférentielle (310). Ceci correspond à un champ électrique de l'ordre de 0,3 à 0,5 V/Å sur la surface métallique. Pour assurer un fonctionnement stable en émission de champ et réduire les fluctuations d'émission dues à l'adsorption de substances contaminantes sur la surface et à l'érosion par bombardement ionique secondaire,un vide excellent (mieux que 10^{-10} torr) doit être maintenu dans l'enceinte du canon, ce qui est réalisé par l'utilisation des techniques les plus récentes en ultra-vide, tant au niveau des matériaux que des systèmes de pompage.

Une autre propriété essentielle de l'émission par effet de champ est de posséder une distribution énergétique relativement étroite ($\delta E_o \simeq 0.3$ V) dont l'intérêt en spectroscopie de pertes d'énergie est évident. Le canon est en fait une lentille électrostatique à trois électrodes : la pointe, qui sert de cathode, une première anode extractrice portée à la tension V_1 (entre 3 et 5 kV), et une seconde anode accélératrice maintenue à la tension V_2 (en

général 100 kV). Les propriétés optiques d'une telle lentille triode (notamment la position et la dimension de la source virtuelle) dépendent en général beaucoup du paramètre $k = V_2/V_1$ (Denizart et coll. (1981)). Cependant, la géométrie spécifique du canon VG (pointe affleurant presque le trou de la première anode) présente l'avantage d'une grande stabilité de la position du cross-over pour une large gamme de paramètres k compris entre 5 et 33. Mory et Colliex (1982) ont en effet mesuré une position virtuelle de la source effective 20 mm en retrait de la pointe réelle, cette valeur s'étant révélée contenue à l'intérieur d'une fourchette de plus ou moins 10 mm pour toutes les tensions utilisées. En outre, ces auteurs ont estimé une borne supérieure de la taille du cross-over de ce canon à 70 Å.

b) La colonne (figure 17)

Un ensemble de deux lentilles condenseurs et d'une lentille objectif à haute excitation permet de transférer le faisceau entre le cross-over du canon et l'échantillon. La connaissance de la distribution spatiale et angulaire des électrons incidents sur le spécimen en fonction des différentes conditions de fonctionnement de ces lentilles est fondamentale pour la suite de ce travail. Les deux condenseurs donnent une image du cross-over du canon avec un grandissement de l'ordre de l'unité dans un plan caractéristique par rapport à la lentille objectif. L'échantillon est situé à l'intérieur de l'entrefer de cette lentille et les plans caractéristiques importants, matérialisés par un diaphragme, sont respectivement le plan conjugué de l'échantillon et le plan focal objet de l'objectif (on conserve cette appellation pour la dernière lentille du système d'illumination située avant l'échantillon pour des raisons d'équivalence avec le microscope conventionnel en ce qui concerne la formation de l'image). Pour les même raisons, les deux diaphragmes mentionnés ci-dessus sont appelés diaphragmes de sélection d'aire et diaphragme de contraste. Le balayage du faisceau sur la surface de l'échantillon est assuré par un ensemble de bobines déflectrices situées entre les condenseurs et l'objectif.



VG HB 501 CROSS SECTION

DOUBLE CONDENSER VERSION

Figure 17

Dans la version actuelle du STEM il n'existe pas de lentilles après l'échantillon. Le faisceau émergent est recueilli et mesuré par deux détecteurs :

. Un détecteur annulaire intercepte les électrons qui ont été diffusés dans un angle relativement large (entre 20 et 200 milliradians). Il est généralement appelé détecteur de champ sombre.

. Un diaphragme de collection situé derrière ce premier détecteur définit un angle solide plus étroit sur lequel est effectuée l'analyse énergétique du faisceau. Le second détecteur, dit "détecteur de champ clair", est donc situé après le spectromètre magnétique et c'est lui qui permet d'enregistrer les spectres de pertes d'énergie.

Cette description doit en toute rigueur être complétée en signalant l'existence d'une famille supplémentaire de bobines déflectrices dites bobines de Grigson qui permettent de faire varier la direction des électrons reçus par ces différents détecteurs.

En outre, le champ magnétique dans lequel est plongé l'échantillon est si intense (lentille haute excitation fonctionnant avec un $NI/\sqrt{V^*}$ de l'ordre de 20) que les trajectoires émergentes sont légèrement refocalisées. Cet effet de convergence post-spécimen (figure 18) peut être représenté par l'action d'une seconde lentille mince O_{II}. En pratique, il faut retenir un effet de compression angulaire qui est responsable d'une réduction de l'angle $2\theta_A$ des électrons quittant l'échantillon qui sont ainsi vus sous un angle $2\theta_C$ au niveau du collecteur et un déplacement Δz de l'objet pour toutes les optiques électroniques susceptibles d'être introduites après l'échantillon, en particulier pour le spectromètre.

Figure 18

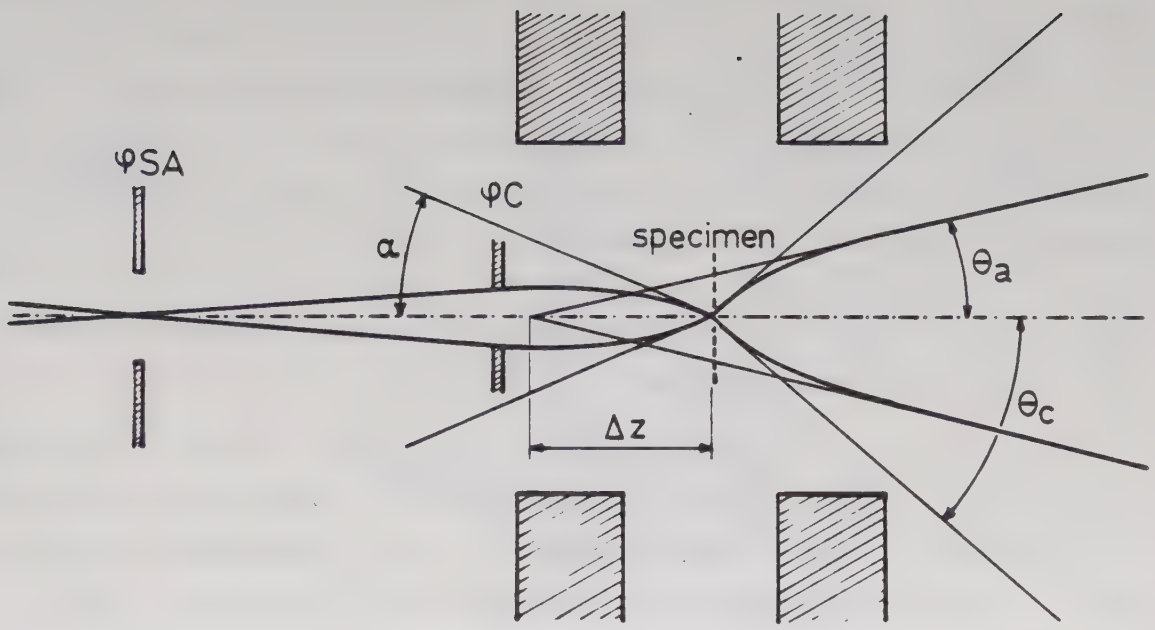


Figure 18

c) Modes de fonctionnement

Les conditions d'excitation des différentes lentilles du système d'éclairement et les modalités d'alimentation des bobines de balayage permettent de définir plusieurs modes de fonctionnement. Il est commode de distinguer les modes d'éclairement focalisé et les modes d'éclairement à faisceau parallèle.

α) Mode d'éclairement focalisé

Le système d'éclairement focalise le faisceau en une sonde sur l'échantillon. Si cette sonde est mobile et si on détecte les électrons dans une direction donnée, on travaille en mode image. Par contre, pour une sonde fixe et un balayage angulaire du faisceau émergent on travaille en mode microdiffraction.

α1) *Mode Image* (figure 19)

La taille de la sonde et le courant qu'elle transporte sont définis par l'excitation et les propriétés des lentilles d'éclairement. Dans le mode normal, c'est la combinaison des aberrations de sphéricité et de diffraction de la lentille objectif qui limite cette taille de sonde à environ 5 Å. La contribution de l'image réduite du cross-over du canon est en général plus faible (1 à 2 Å), l'objectif travaillant avec un facteur de réduction d'environ 30. Signalons que dans un mode appelé "Low Mag" l'objectif n'est pas excité ; la résolution est alors déterminée aux environs de 100 Å par un compromis entre taille gaussienne de l'image du cross-over et aberrations du condenseur. (Figure 20).

Dans le mode image normal, l'angle d'éclairement est défini par la taille du diaphragme de contraste et la distance focale de l'objectif (∿ 3 mm). Par exemple, on a pu mesurer par micro-diffractio $2\alpha = 3.10^{-2}$ radian pour un diaphragme de 100 microns. Pour réaliser une image, les déflectrices sont commandées par un signal en dents de scie qui est simultanément appliqué sur les plaques d'un tube à rayon cathodique de visualisation. Il en résulte un balayage de la sonde sur toute la zone étudiée de l'échantillon. Les signaux enregistrés par les deux détecteurs gouvernent simultanément l'intensité du spot sur les deux écrans de visualisation où l'on peut ainsi observer l'image en fond clair, l'image en fond noir. Le grandissement est défini par le rapport des surfaces balayées sur l'échantillon et sur le tube cathodique : un grandissement de 1 M correspond à une surface visualisée de 900 Å x 1200 Å.

α2) *Mode microdiffraction*

La sonde est fixée sur un détail significatif de l'échantillon. Les bobines de Grigson permettent d'étudier la distribution angulaire des électrons transmis. Il est ainsi possible d'enregistrer des clichés de diffraction provenant de zones aussi petites que 1 nm. Mais la résolution angulaire est alors relativement faible : elle est déterminée par la taille du diaphragme objectif qui est utilisé pour obtenir une taille de sonde aussi petite (pratiquement 5 à 6.10^{-3} radians pour 10 Å).

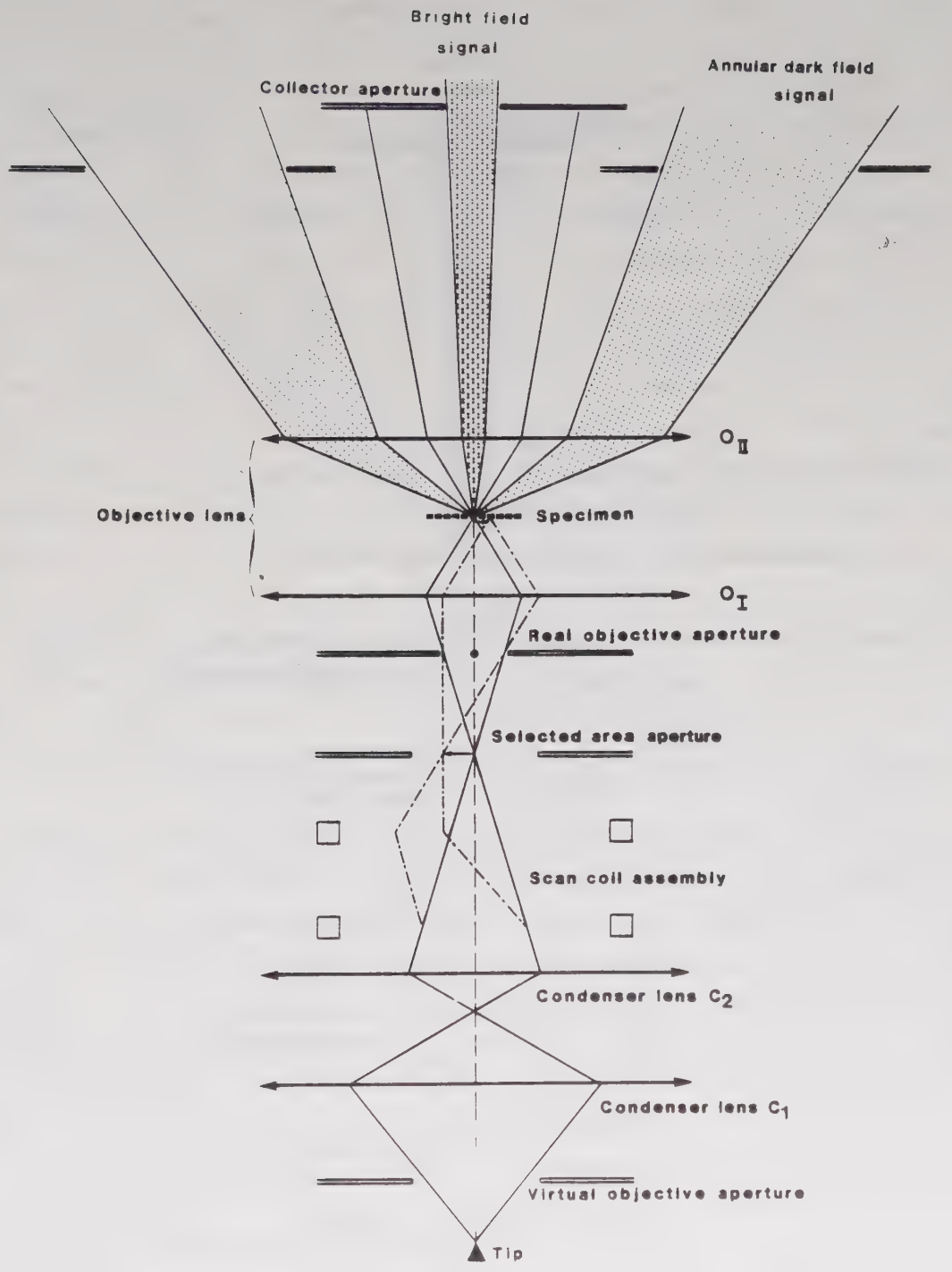

Bright field signal
Annular dark field signal
Collector aperture
O_{II}
Objective lens
Specimen
O_I
Real objective aperture
Selected area aperture
Scan coil assembly
Condenser lens C_2
Condenser lens C_1
Virtual objective aperture
Tip
Image Mode Obj ON

Figure 19

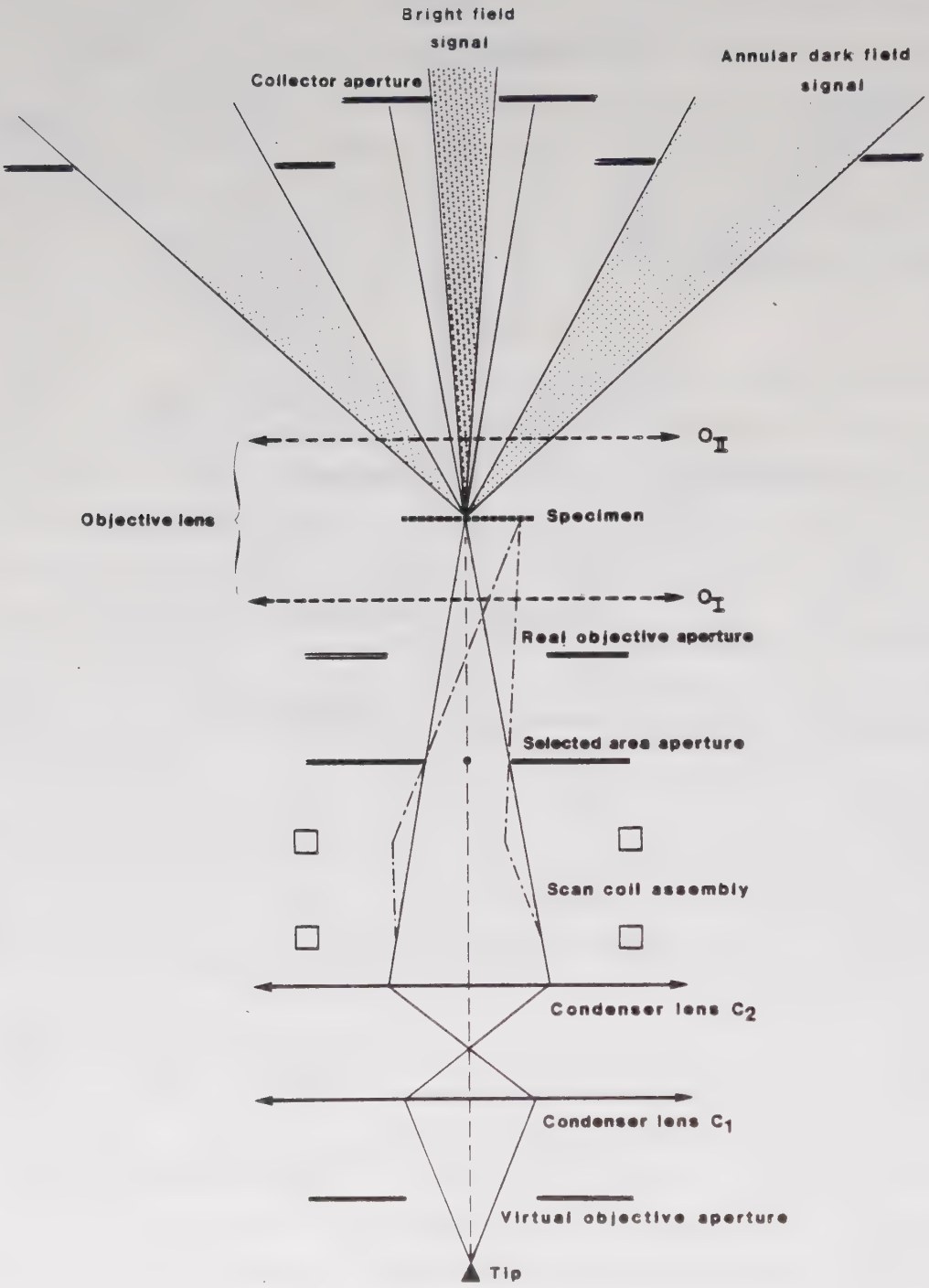
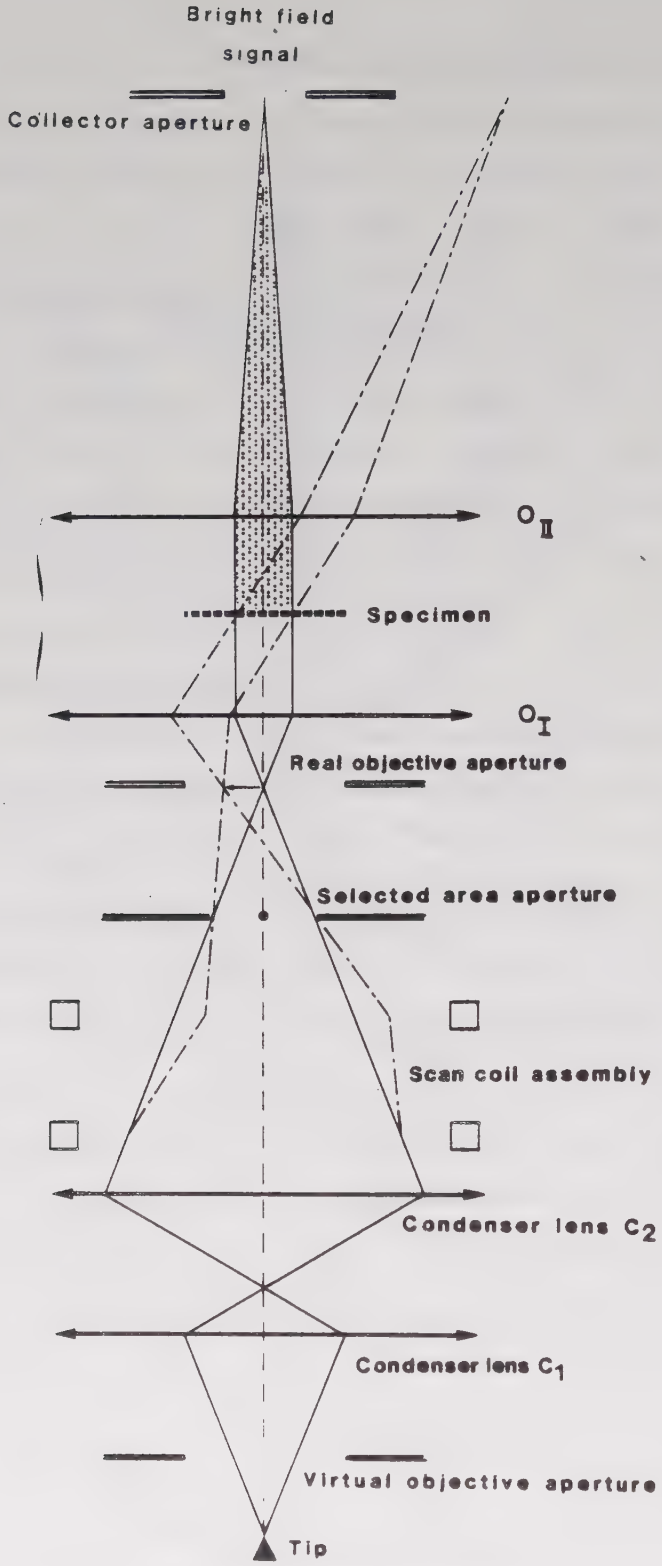

Bright field signal
Collector aperture
Annular dark field signal
O_{II}
Objective lens
Specimen
O_I
Real objective aperture
Selected area aperture
Scan coil assembly
Condenser lens C_2
Condenser lens C_1
Virtual objective aperture
Tip
Image Mode Obj OFF(Low Mag)

Figure 20

β) Mode d'éclairement défocalisé (figure 21)

Dans un mode appelé diffraction par sélection d'aire, les deux condenseurs sont excités de façon à ce que l'image de la pointe soit formée dans le plan focal de l'objectif. Les déflectrices agissent alors de telle façon que le faisceau pivote autour d'un point fixe situé au centre du diaphragme de sélection d'aire en balayant une zone d'extension variable située dans le plan focal de l'objectif. Par conséquent, l'introduction d'un diaphragme de sélection d'aire définit la taille de la zone éclairée de l'échantillon. Celle-ci est illuminée par un faisceau quasi-parallèle qui décrit successivement dans un mouvement de balancement les différentes directions d'incidence ("rocking beam method"). En sélectionnant les électrons transmis dans un petit angle solide au moyen d'un diaphragme de collection, on enregistre séquentiellement un diagramme de diffraction tout à fait équivalent à ce que l'on enregistre en microscopie conventionnelle. Dans ce mode de travail, il est possible d'effectuer une analyse sur un faisceau diffusé dans une direction donnée, à partir d'une zone relativement étendue de l'échantillon. Pratiquement, les diaphragmes utilisés de sélection d'aire ont un diamètre de 250, 100 et 25 microns, ce qui correspond à des diamètres de 8, 3 et 0, 8 μ au niveau du spécimen.

L'angle d'éclairement est défini par la taille du cross-over dans le plan focal de l'objectif ; pratiquement 100 Å pour f = 3 mm définit $2\alpha_o \sim 10^{-6}$. Cet angle est négligeable devant la résolution angulaire introduite par la taille du diaphragme de collection. Par exemple, un diaphragme de diamètre 250 μ situé à environ 200 mm de l'échantillon définit un angle de collection 2β égal à $1,25.10^{-3}$ rads.



Selected area diffraction Mode

Figure 21

II.4.2 Fonction objet du spectromètre

Au cours du chapitre précédent, l'action du spectromètre a été décrite au moyen de sa fonction réponse qui transforme une certaine distribution objet d'intensité $I_1(x_{ob},y_{ob},t_{ob},u_{ob},\gamma)$ en une distribution image d'intensité $I_2(x_i,y_i,t_i,u_i,\gamma)$. La description du microscope STEM nous permet donc maintenant de définir cette distribution objet dans les différents modes de fonctionnement de l'appareil.

a) Description simplifiée en l'absence d'effet de compression post-échantillon.

Dans tous les cas, on a supposé qu'il est possible de séparer les comportements spatial et angulaire de la fonction objet. De plus, la symétrie de révolution du microscope avant le spectromètre permet d'écrire cette distribution d'intensité sous la forme :

$$I_1(x_{ob},y_{ob},t_{ob},u_{ob},\gamma) = I_1(r,\theta,\gamma) = g_1(r) f_1^{\Delta E}(\theta)$$

Dans le mode diffraction par sélection d'aire on peut donc admettre une distribution spatiale $g_1(r)$ constante sur la zone définie par le diaphragme de sélection d'aire et une distribution angulaire $f_1^{\Delta E}(\theta)$ déjà mentionnée (chapitre 1). En effet, dans ce cas, l'élargissement dû à la divergence du faisceau incident peut être négligé. C'est le diaphragme de collection qui définit l'angle de coupure θ_c pour les électrons effectivement analysés dans le spectromètre.

Dans le mode image, la distribution spatiale est évidemment très localisée. S'il est très difficile de connaître exactement la forme de cette distribution, on se convainc aisément que ceci n'a guère d'importance étant donnée la très petite taille de la sonde sur l'échantillon. Par contre, le faisceau incident a une influence prépondérante sur la distribution angulaire à la sortie de l'échantillon. En effet, celle-ci s'écrit alors comme le produit de convolution d'une distribution angulaire homogène sur un disque d'extension défini par la taille du diaphragme objectif (α) et de la distribution inélastique Lorentzienne d'angle caractéristique θ_E. Cette opération peut s'effectuer analytiquement et conduit à la formule :

$$f_1^{\Delta E}(\theta) = \pi A\{\text{argsh}[\frac{\theta^2_E + \alpha^2 - \theta^2}{2\theta.\theta_E}] - \text{rgsh}[\frac{\theta^2_E - \theta^2}{2\theta.\theta_E}]\}$$

En intégrant cette distribution jusqu'à l'angle de coupure θ_c défini par le diaphragme de collection, on peut définir le rendement $\eta(\alpha,\theta_c)$ qui définit pour une perte d'énergie ΔE (et un angle caractéristique associé θ_E) la proportion des électrons inélastiques correspondant qui pénètrent dans le spectromètre. La figure 22 (calculs de P. Trebbia) présente quelques exemples de ces calculs de rendement en fonction de l'angle d'éclairement α et de l'angle de collection θ_c.

Figure 22

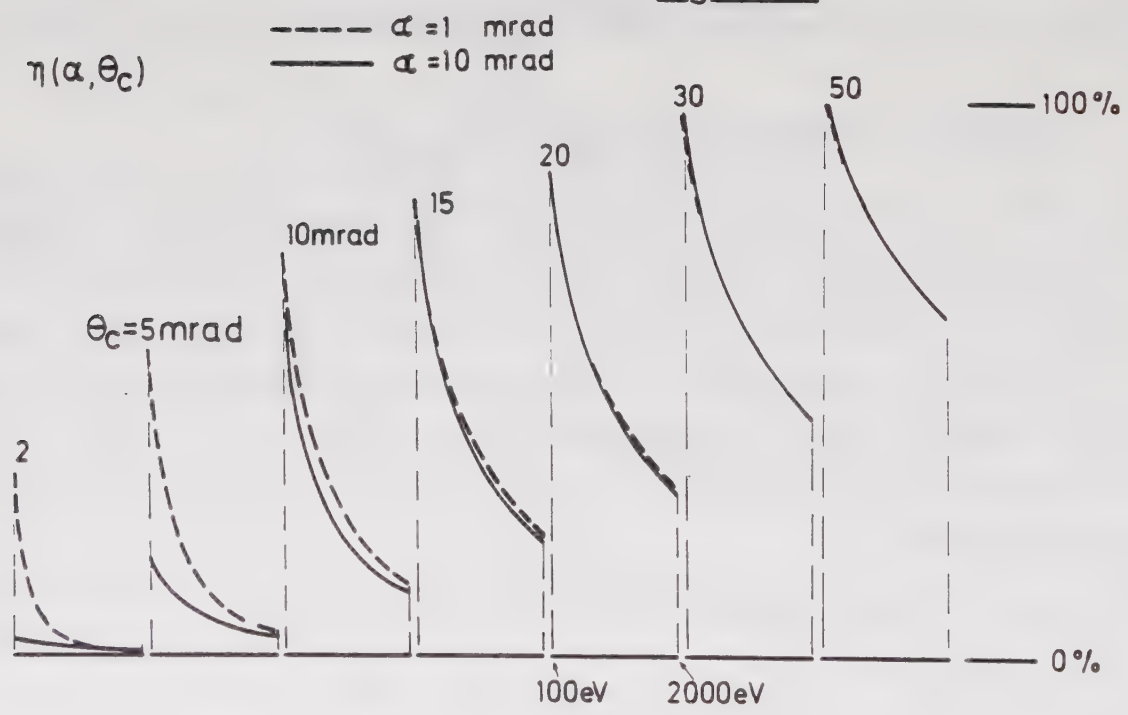


Figure 22

b) Modifications introduites par l'effet de compression angulaire de la lentille haute excitation.

La modification des trajectoires émergentes du spécimen dans le champ de l'objectif constitue un cas particulier d'un problème plus général qui consiste à introduire une optique de transfert entre l'échantillon et le spectromètre. Soulignons, dès à présent, quelques résultats simples obtenus en décrivant l'action du champ magnétique après le spécimen en termes de lentille mince équivalente O_{II}. Celle-ci donne d'un objet situé au niveau du spécimen une image agrandie par un facteur M, située à une distance $I_1I_2 = \Delta z$ en arrière de l'objet. Il lui correspond le facteur de compression angulaire $\frac{1}{M}$ entre les angles au niveau de l'échantillon et les angles au niveau du spectromètre. On en déduit les conséquences pratiques suivantes :

. Dans le mode diffraction, la taille de la source est agrandie par un facteur M et ceci peut constituer un effet défavorable si cette contribution est importante dans la résolution du spectromètre.

. Dans le mode image, l'effet de compression angulaire est très bénéfique dans la mesure où il réduit le rôle des aberrations d'ouverture du spectromètre.

Les angles pratiquement utilisés au cours de ce travail sont respectivement $2\alpha = 1.5$; 3 et 4,5 x 10^{-2} radians pour les trois diaphragmes de contraste de 50, 100 et 150 µ et $2\theta_C = 8.10^{-4}$ et 4.10^{-3} radians pour les diaphragmes collecteurs de 50 et 250 µ.

II.4.3 Problématique du couplage

a) Justification de la nécessité d'un couplage

Il est généralement nécessaire d'introduire entre l'échantillon et le spectromètre une optique électronique de transfert pour trois raisons essentielles qui ne sont pas toujours bien décrites dans la littérature :

. Un spectromètre ne possédant généralement que deux couples de points stigmatiques, il est impératif de prévoir un système permettant de faire coïncider avec le plan objet du spectromètre un plan

conjugué du plan du spécimen, ou de son plan de diffraction : c'est ce qu'on appelle respectivement les modes de couplage image ou diffraction. Dans un microscope conventionnel ce sont les lentilles de grandissement de la colonne qui joue ce rôle. Dans la situation particulière du STEM que nous venons de décrire, ajoutons que l'effet de champ post-spécimen déplace le niveau de l'objet du spectromètre au moment de la focalisation.

. Une optique à grandissement variable permet en outre de réaliser un équilibre satisfaisant entre l'extension angulaire et spatiale de la fonction source du spectromètre, ce qui contribue à améliorer la résolution énergétique du système pour une efficacité de collection donnée.

. La théorie que nous venons de décrire permet de concevoir un spectromètre aussi bon que possible mais il est souvent plus commode de réaliser l'alignement définitif au moyen de bobines auxiliaires et d'affiner la correction des aberrations du second et du troisième ordre par l'intermédiaire de lentilles à éléments multipolaires.

b) Panorama des solutions possibles.

Rappelons pour mémoire que c'est dans le cas du microscope conventionnel que ce problème a été l'objet des études les plus complètes grâce aux travaux d'Egerton et Lyman (1976), Egerton (1980) et de Johnson (1980). Ces auteurs ont essayé en particulier de tenir compte des aberrations de ces lentilles pour déterminer un grandissement optimal.

Au cours d'une étude pratique préliminaire, Johnson a déterminé une valeur de $M_o = 20$ pour le grandissement optimum, un tel facteur a pour raison essentielle de réduire l'angle d'acceptance des électrons par le spectromètre, et les aberrations du second ordre qui lui sont associées.

Dans le cas du STEM c'est Crewe le premier qui a souligné l'intérêt de telles lentilles de couplage. Il néglige dans son étude l'extension spatiale du faisceau au niveau de l'échantillon ce qui

constitue une approximation très raisonnable dans le cas du mode image qui permet d'utiliser les excellentes possibilités de résolution spatiale de cet instrument. Au fur et à mesure, cette idée de pouvoir optimiser le couplage entre la distribution des électrons émergeant de l'échantillon avec des géométries variables des détecteurs a fait son chemin. En particulier une collaboration entre la société VG et l'Université de Glasgow (Craven, Buggy, Ferrier, 1981) a conduit à la mise au point d'un microscope HB501 équipé d'une famille de trois lentilles post spécimen dont un des rôles essentiels est de définir une position fixe pour l'objet du spectromètre. Mais une des applications essentielles de ce prototype est l'étude des diagrammes de microdiffraction dans des conditions variées. En contrepartie, elles introduisent bien entendu des aberrations chromatiques et des distortions géométriques qui deviennent très importantes pour les faibles longueurs de chambre.

En résumé, il est certain qu'il existe une ressemblance de plus en plus frappante entre un microscope à balayage en transmission muni de lentilles supplémentaires après l'échantillon et un microscope conventionnel, néanmoins la spécificité et la diversité des possibilités d'acquisitions en STEM lui confèrent un attrait tout spécial vis à vis du CTEM.

Une solution plus économique et de mise en oeuvre rapide consiste à utiliser des lentilles quadrupolaires à la place de lentilles cylindriques.

Un quadrupole focalise dans un plan et diverge dans le plan perpendiculaire : un système à double focalisation doit donc être constitué au minimum d'un doublet de quadrupoles.En pratique, nous avons utilisé un seul quadrupole destiné à assurer la focalisation dans le plan radial et nous avons joué sur le champ dans le spectromètre pour réaliser l'équivalent d'un deuxième quadrupole, grâce à l'inclinaison variable de la face de sortie du secteur magnétique. Lorsqu'elles sont associées avec la lentille faible équivalente au champ de l'objectif post spécimen, ces possibilités permettent de satisfaire à moindre prix aux critères 1 et 3 définis ci-dessus tout en apportant une amélioration dans le sens du critère deux, sans toutefois permettre une optimisation complète. C'est pourquoi nous la décrivons à ce niveau comme une "solution du pauvre".

c) Approche théorique à l'optimisation du couplage.

Nous nous proposons d'introduire ici quelques remarques didactiques et suffisamment générales pour définir les conditions optimales d'utilisation d'un spectromètre.

En établissant les formules de définition du pouvoir de résolution (paragraphe II.2.2) nous avons souligné que cette propriété du spectromètre dépend en particulier des propriétés du faisceau à l'entrée, par l'intermédiaire des grandeurs r_m et θ_m qui le caractérisent spatialement et angulairement.

On peut réécrire une forme simplifiée du pouvoir de résolution énergétique $R = \delta E/E$ avec :

$$\delta E = \frac{1}{D} \sqrt{(B\ r_m)^2 + (C\ \theta_m^2)^2}$$

où D représente la dispersion ;

B la contribution spatiale du premier ordre :

$$B = (x/x) + \delta E_o (x/x\gamma)$$

C la contribution angulaire du deuxième ordre :

$$C = (x/t^2) + (x/u^2)$$

Pour une résolution $\delta E/E$ fixée, on calcule facilement à partir de cette formule simplifiée l'équation de la courbe isorésolution correspondante :

$$\theta_m = \frac{1}{\sqrt{C}} (\{DR - Br_m\}\{DR + Br_m\})^{\frac{1}{4}}$$

Ceci constitue l'expression analytique valable pour la formule simplifiée du pouvoir de résolution. Il est possible de calculer numériquement le réseau de courbes équivalentes lorsqu'on prend en considération tous les coefficients du premier et du second ordre pour un spectromètre donné. La figure 23.a représente schématiquement un faisceau de courbes isorésolution dans une situation modèle et la figure 23.b montre les résultats du calcul complet pour le spectromètre dont les paramètres sont introduits au chapitre suivant.

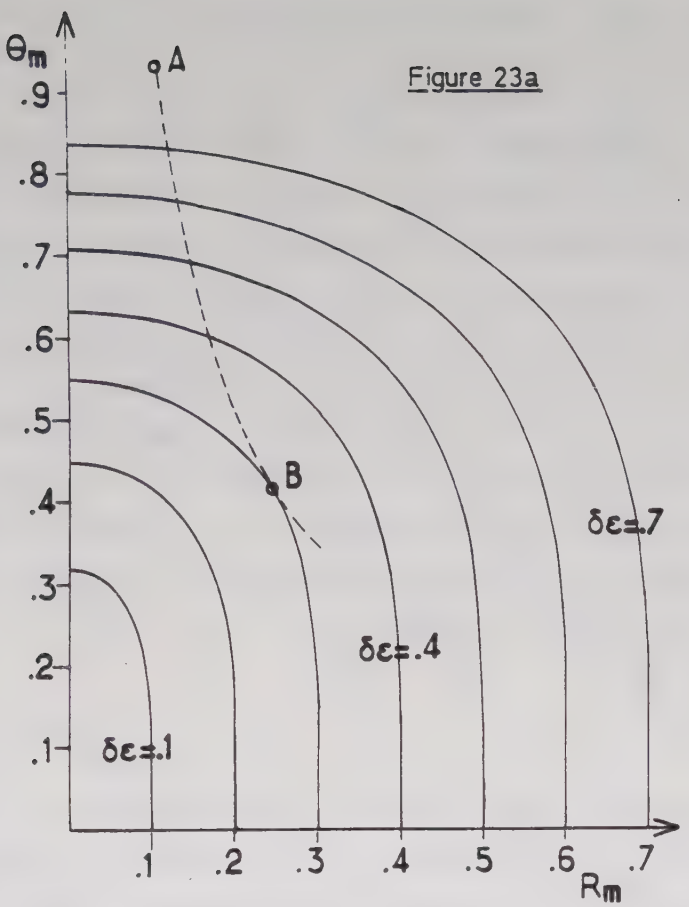

Θm
.9
.8
.7
.6
.5
.4
.3
.2
.1
A
B
δε=.7
δε=.4
δε=.1
.1
.2
.3
.4
.5
.6
.7
Rm

Figure 23a

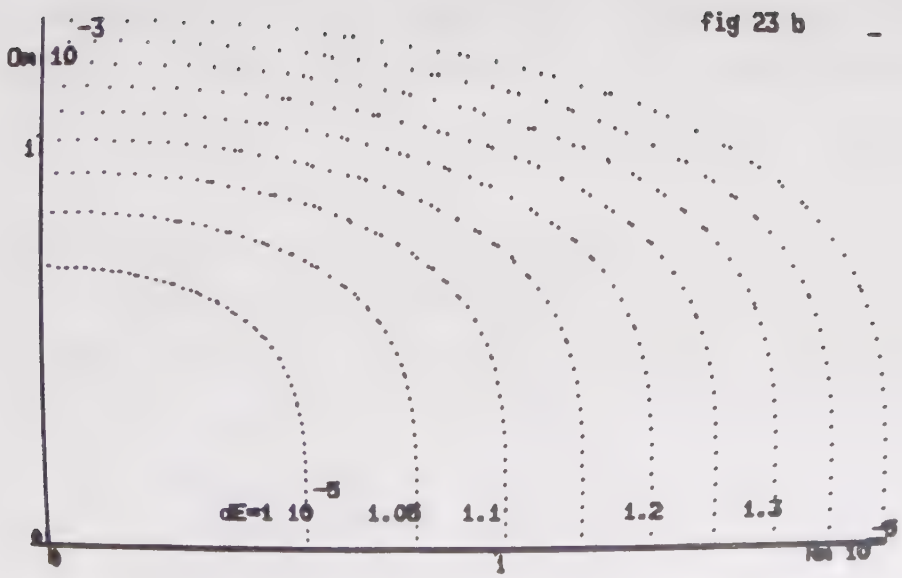


fig 23 b
Om
10
-3
1
dE=1 10
-5
1.05
1.1
1.2
1.3
1
Rm 10
-5

Sur la figure 23.a, le point A constitue un exemple des conditions d'émittance du faisceau au niveau de l'échantillon : r_m est en général très petit (mode Image STEM), θ_m aussi large que possible pour assurer une bonne collection des électrons inélastiques. On constate qu'une résolution énergétique relativement médiocre est obtenue par le spectromètre dans de telles conditions. Si on introduit par exemple un système de transfert constitué de lentilles magnétiques, les paramètres caractéristiques du faisceau r_m et θ_m évoluent tout en restant sur une hyperbole $r_m\theta_m$ = cte (on néglige les aberrations de la lentille). On définit les meilleures conditions de couplage pour le point B quand cette hyperbole est tangente à la meilleure des courbes isorésolution . Suivant les paramètres du faisceau initial au niveau de l'échantillon, on doit considérer la famille d'hyperboles correspondantes; la figure 24 montre dans ce cas simple que les conditions optimales de couplage sont situées sur la branche de parabole d'équation :

$$\theta_m = \frac{1}{2^{\frac{1}{4}}} \sqrt{\frac{B\ r_m}{C}}$$

En combinant les deux équations définissant la résolution R et l'émittance $E = r_m\theta_m$, on montre qu'il existe une relation $R = AE^{2/3}$ quand les conditions de couplage optimum sont réalisées où A est une constante qui ne dépend que des paramètres du spectromètre :

$$A = \sqrt{2^{1/3} + \frac{1}{2^{2/3}}} \cdot B^{2/3}\ C^{1/3} = 1{,}37\ B^{2/3}\ C^{1/3}$$

Cette approche nous permet de définir une méthode de comparaison des qualités de différents spectromètres. Il est usuel d'introduire une grandeur appelée "figure de mérite" = F définie comme :

$$F = \frac{1}{R}\ \pi\theta_m^2$$

Crewe et Isaacson (1975) ont montré que ce paramètre était de l'ordre de l'unité pour des spectromètres non corrigés et qu'il pouvait augmenter d'un ordre de grandeur pour des spectromètres corrigés au second ordre... etc.

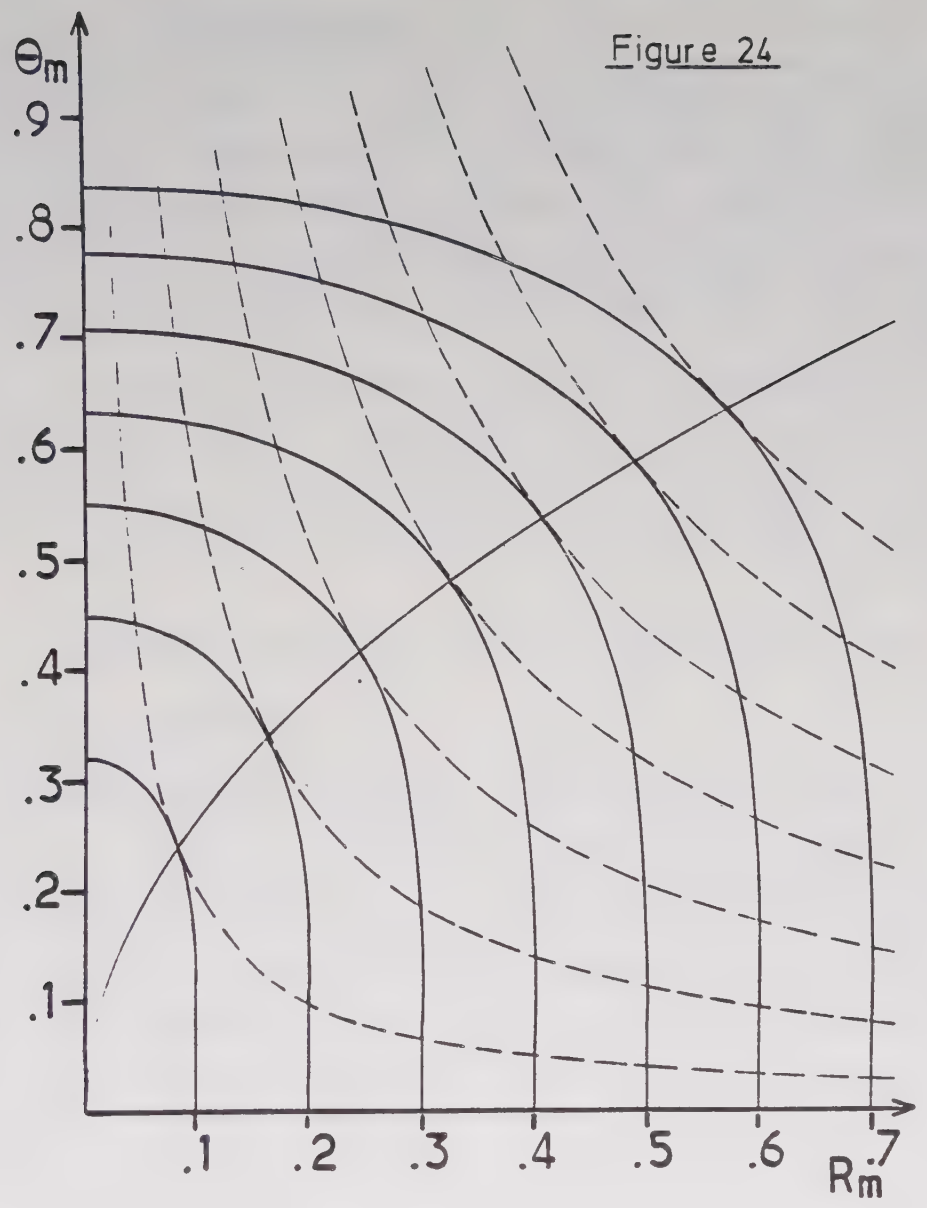


Figure 24

En fait, cette approche est très incomplète car on se rend compte immédiatement que cette définition de la figure de mérite suppose une équation donnant la résolution du type $R = A\theta_m^2$; elle néglige donc, par rapport aux calculs plus complets développés ci-dessus, le terme de grandissement du spectromètre et les considérations

relatives au couplage. C'est pourquoi nous proposons de comparer les spectromètres à partir de la loi qui relie la résolution énergétique en fonction de l'émittance dans des conditions de couplage optimum. Pour un spectromètre corrigé possédant des aberrations du second ordre, nous avons prévu une loi $R = AE^{2/3}$. Un calcul similaire dans le cas d'un spectromètre corrigé au second ordre conduit à une loi $R = A'E^{\frac{3}{4}}$ qui correspond à des performances supérieures dans le domaine généralement utilisé de E (10^{-10} cm. radian pour un canon à effet de champ et 10^{-6} cm.radian pour un canon conventionnel).

II.5 ETUDE EXPERIMENTALE DU SYSTEME VG-GATAN

II.5.1 Description

Un spectromètre a été conçu par O. Krivanek et construit par la société Gatan dans le but d'être adapté sur un microscope conventionnel Philips (Krivanek et Swann, 1981). Nous avons pu bénéficier du prêt d'un de ces prototypes et nous avons réalisé en collaboration avec Ondrej Krivanek son installation sur notre microscope. En particulier, nous avons dû redessiner les brides d'adaptation entre le spectromètre et la colonne et entre le spectromètre et le photomultiplicateur afin d'être compatible avec les contraintes d'étuvage qui permettent d'assurer un vide de 10^{-9} torr dans l'ensemble du système. La planche n° I montre la photo du dispositif opérationnel.

Les éléments essentiels du spectromètre Gatan sont :

a) Secteur magnétique.

C'est un secteur magnétique à champ constant conçu pour une déflection de 90° et un rayon de courbure de 10 cm. Les pièces polaires ont été dessinées avec des faces d'entrée et de sortie incurvées : R_1 = 10 cm ; R_2 =-4,96 cm, l'angle d'entrée est de 17°5, l'angle de sortie 45°. L'entrefer est de 1,25 cm, de façon à permettre le passage du tube coudé en acier inox amagnétique dans lequel circulent les électrons. Ce secteur magnétique a été dessiné initialement pour un couple de points stigmatiques ℓ_1 = 55 cm ; ℓ_2 = 9,8 cm. Il est en outre conçu pour que les trois coefficients d'aberration du second ordre x/t^2, x/u^2 et $x/t\gamma$ soient nuls. Des facilités de centrage mécanique ont de plus été prévues. Dans le cas de l'installation sur le STEM-VG la distance entre l'échantillon et la face d'entrée du spectromètre est de 34,7 cm mais à cause de l'effet de convergence post-spécimen de l'objectif, la position de l'objet du spectromètre est située à une distance variable et supérieure à celle ci-dessus.

En ce qui concerne le niveau image du spectromètre, il est défini par la position des fentes de sélection ; pour diverses raisons pratiques, nous avons été amenés à utiliser deux types de fentes : le

type Gatan et le type VG. De façon générale, nous nous sommes arrangés, pour des raisons de focalisation, à les placer à une distance légèrement supérieure à la distance du prototype original.

b) Optique de couplage.

Un système qui comprend deux quadrupoles et un sextupole constitue, comme nous l'avons souligné dans le paragraphe II.4.3.b, une solution rapide et économique pour satisfaire aux critères de couplage. Les bobines sont situées dans une enceinte placée à l'interface mécanique entre le haut de la colonne du STEM et le spectromètre. Le rôle principal du quadrupole est donc d'ajuster la focalisation du spectromètre sur le point objet variable, alors que l'action du sextupole est équivalente à modifier le rayon d'entrée du secteur magnétique et par conséquent à réduire les effets d'aberrations du second ordre. Une représentation complète de l'optique du système VG + Gatan entre l'échantillon et la fente de sélection est montrée dans la figure 25.

Figure 25

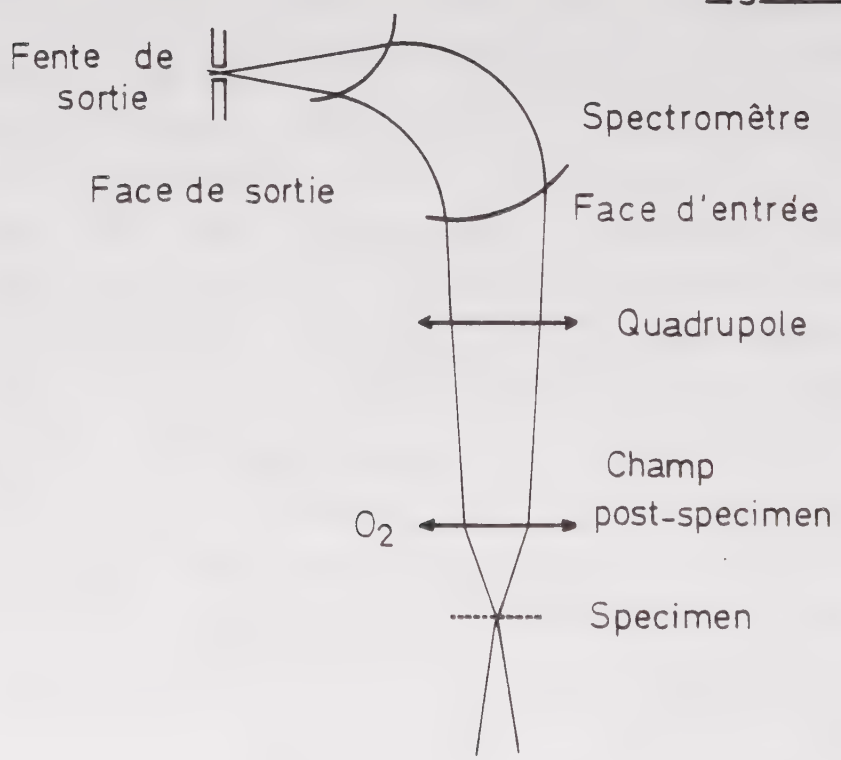


Figure 25

Nous nous efforcerons dans la suite de cette étude pratique de caractériser successivement : le spectromètre seul, le spectromètre et le quadrupole, et enfin le spectromètre, le quadrupole et l'effet du champ post-spécimen de l'objectif, qui constituent les conditions usuelles de travail. Ajoutons que sur le sextupole un dipole magnétique de faible inductance est bobiné ; il est utilisé pour visualiser un balayage rapide et sans distorsion du spectre de basse énergie et permettre de réaliser les réglages nécessaires.

c) Le système de détection.

L'élément essentiel est constitué par les fentes de sélection d'ouverture réglable qui permettent de laisser passer une fraction bien déterminée des électrons inélastiques. En mode acquisition de spectres, il est évident qu'on améliore la résolution énergétique en utilisant des fentes fermées au maximum devant lesquelles on déplace séquentiellement les électrons de différentes énergies (à l'aide du champ magnétique principal de l'aimant en balayage lent ou du dipole en balayage rapide). En mode acquisition d'images filtrées, au contraire, nous verrons qu'il est intéressant d'ouvrir un peu la largeur de ces fentes pour augmenter le rapport signal sur bruit.

A plusieurs centimètres derrière ces fentes, un scintillateur plastique NE 110 est utilisé pour convertir les électrons en photons qui sont ensuite détectés par un photomultiplicateur RCA 85-75. Dans le cas du système VG, le scintillateur travaillant en transmission et le photomultiplicateur sont situés dans le prolongement du faisceau, alors que dans le cas du système Gatan le scintillateur travaille en réflexion et le photomultiplicateur est orienté perpendiculairement au faisceau, pour réduire le flux des photons X parasites. En principe le système Gatan est supérieur, d'autant que le système utilisé pour la fermeture des fentes est plus précis, possédant une tolérance mécanique meilleure que 0,3 µm.

Ce système de détection est suivi d'une chaîne de mesure aux multiples possibilités. Disons simplement que le mode comptage d'impulsions permet de détecter les "pulses" associés à l'arrivée d'électrons individuels avec une gamme dynamique s'étendant jusque 2 MHz.

Au-delà, les problèmes de superposition de pulses limitent les possibilités du mode comptage et il est préférable d'utiliser la mesure du courant par l'intermédiaire d'un convertisseur analogique digital voltage fréquence. Au total, une gamme dynamique de 10^8 est accessible, permettant la comparaison quantitative des signaux de forte intensité aux faibles pertes d'énergie et des signaux de faible intensité aux fortes pertes d'énergies.

II.5.2 Etude des propriétés du spectromètre seul.

a) Focalisation au premier ordre

On suppose connue la distance image entre la face de sortie du spectromètre et le niveau des lames de sélection ℓ_2 = 12,5 cm. Dans le mode "low mag" pour s'affranchir de la contribution de l'objectif, et en coupant l'alimentation du quadrupole, on détermine l'excitation du condenseur C_2 (I_{C_2}) qui focalise le faisceau sur le plan conjugué des fentes par l'intermédiaire du spectromètre. Le critère de focalisation adopté est la mise en point sur l'image des fentes (voir un exemple dans la planche III). Connaissant I_{C_2} correspondant, il est possible de reconstruire la position de la fonction objet du spectromètre (distance ℓ_1) lorsqu'on a étalonné au préalable les conditions de fonctionnement du système d'éclairement et les courbes f_{C_2} (I_{C_2}) - voir Mory (1982).

C'est ainsi qu'il a été déterminé une position de l'objet du spectromètre, à une distance ℓ_1 = 387 mm, soit 47 mm en amont du specim

b) Mesure des autres paramètres du premier ordre

En reprenant les notations du paragraphe II.1.10 le mouvement radial est caractérisé par la matrice :

$$\begin{bmatrix} (x/x) & (x/t) & (x/\gamma) \\ (t/x) & (t/t) & (t/\gamma) \end{bmatrix}$$

et le mouvement axial par la matrice :

$$\begin{bmatrix} (y/y) & (y/u) \\ u/y & (u/u) \end{bmatrix}$$

Les conditions de focalisation déterminées ci-dessus correspondent à $(x/t) = 0$. Les principaux coefficients accessibles à l'expérience de ces matrices de transfert sont : $(x/\gamma) = D$ la dispersion et $(x/x) = M_{11}$ le grandissement radial.

Dans une première étape il est nécessaire de définir une échelle de grandeur dans la direction x_i en étalonnant l'écartement des lames de sélection pour diverses positions du vernier de réglage : cette opération a été effectuée par diffraction à l'infini d'un faisceau laser Hélium Néon. Dans le cas de système de fentes VG nous avons déterminé $\Delta x_i \simeq 70$ microns par millimètre de graduation. La dispersion est ensuite mesurée en enregistrant le spectre de pertes d'énergies sur un échantillon test d'aluminium pour différentes positions d'ouverture des lames (voir la planche II). On trouve 1,7 micron par eV.

L'étude du grandissement du spectromètre s'effectue en superposant l'image des fentes sur l'échantillon. On observe alors la contribution du pic élastique et, décalée à une distance x_p, la contribution du plasmon de l'aluminium. Pour interpréter ces résultats, on écrit la première équation de la matrice de transfert dans le cas de la focalisation radiale :

$$x_i = M_{11}\, x_o + D\gamma$$

La position du milieu de la fente pour les électrons ayant perdu l'énergie d'un plasmon s'écrit en insérant dans l'équation ci-dessus :

$x_i = 0$ (milieu de la fente)

$x_o = x_p$ mesuré sur la photo de la planche II et rapporté en dimension réelle au niveau de l'échantillon.

$\gamma_p \rightarrow 15$ eV.

Notons que γ a été défini égal à $\Delta P/P$; il lui correspond un coefficient de dispersion D.

Lorsqu'on exprime le coefficient de dispersion en micron par eV, il s'agit d'un coefficient en $\Delta x/\Delta E$ égal à $1/2\ \Delta x/\Delta P$. Cette remarque doit être prise en considération pour comparer les résultats expérimentaux et ceux du calcul. A partir de l'équation :

$$M_{11}\, x_p + D\gamma_p = 0$$

on obtient $M_{11} = \frac{1,7 \times 15}{43,2} = - 0,59.$

La valeur 43,2 microns correspond à la distance au niveau de l'échantillon entre l'image élastique et la première image de plasmon des fentes, sur les clichés de la planche II.

c) Comparaison avec les calculs théoriques

Résumons les principaux résultats expérimentaux acquis jusqu'à maintenant. Nous avons mesuré une focalisation axiale du premier ordre pour le couple de points : ℓ_1 = 38,5 cm ℓ_2 = 12,5 cm, dans le cas d'un spectromètre à déviation $\pi/2$, angle d'entrée β_1 = 17°5, angle de sortie β_2 = 45°, rayon de courbure à l'entrée R_1 = 1,0, à la sortie R_2 = - 0,496.

Une dispersion expérimentale D = 1,7 micron par eV correspond pour des électrons de 100 kV et un rayon de courbure de 10 cm à un coefficient x/γ de 3,4. Enfin, le grandissement x/x = - 0,59.

Le tableau I quisuit présente les résultats des calculs de focalisation pour un spectromètre ayant une distance objet ℓ_1 = 38,35 cm = 3,835 en dimension réduite. Nous avons fait varier le paramètre ℓ_2 et dans chaque cas nous calculons l'angle d'inclinaison des faces assurant la focalisation radiale, tous les coefficients du premier et du second ordre pour les rayons de courbure des faces qui annulent (x/t^2) et (x/u^2). Cette étude est faite dans le cadre de l'approximation EFF avec un coefficient intégrale à l'entrée y_1 = 0,475 (par de Shunt) et à la sortie y_2 = 0,174 (shunt à entrefer/2). Ce tableau contient les résultats pour les deux solutions déjà décrites au chapitre II.3.1. Nous constatons qu'il existe une solution pour ℓ_2 = 1,25 (12,5 cm) avec β_1 = 17°64 β_2 = 42°86 (x/x) = - 0,563 (x/γ) = 3,41 et $(x/t\gamma)$ = 0,66

TABLEAU I

	solution 1					*solution 2*				
	β_1	β_2	x/x	x/y	x/ty	β_1	β_2	x/x	x/y	x/ty
429	29,87	26,47	-0,446	3,141	62					
4	33,06	20,93	-0,400	2,935	32	24,74	33,88	-0,506	3,340	-29
35	35,48	15,99	-0,362	2,737	25	21,80	37,70	-0,533	3,393	-7,9
3	37,16	11,99	-0,333	2,576	22	19,57	40,48	-0,550	3,409	-2,2
25	38,55	8,28	-0,308	2,432	20	17,64	42,86	-0,563	3,41	0,66
2	39,75	4,69	-0,286	2,298	18	15,87	45,03	-0,574	3,401	2,5
15	40,84	1,095	-0,266	2,172	17	14,213	47,09	-0,583	3,387	3,8
1	42,12	-2,547	-0,248	2,051	16	12,622	49,09	-0,592	3,369	4,8
05	42,81	-6,28	-0,231	1,934	15	11,075	51,07	-0,599	3,35	5,7
	43,72	-10,12	-0,214	1,821	14	9,55	53,07	-0,607	3,33	6,4

Pour cette solution particulière, le tableau II présente les résultats complets du calcul. On constate que les valeurs des rayons de courbure conduisant à $x/t^2 < 10^{-6}$ et $x/u^2 < 10^{-6}$ sont :

$R_1 = 0,79$ et

$R_2 = -0,52$.

SPECTROMETRE

Angle de déflexion — Alpha = 1.57

Rayon principal — R_o = 10 cm

Gap — G = 0.15 (ou 1,5 cm)

	Entrée	Sortie
istance vol libre	3,835	1,25
ngle d'inclinaison des faces rad.)	0,3078	0,7481
ayon de courbure des faces	0,7884	- 0,5244
oefficient intégral EFF	0,475	0,174

TABLEAU II

Coefficients du 1er ordre :

Mouvement radial	- 0,5632	$0,7 \times 10^{-6}$	3,41
	- 0,7049	- 1,775	1,92

Mouvement axial	- 0,3100	$4,29 \times 10^{-6}$
	- 0,7614	- 3,225

Coefficients du 2ème ordre :

	xx	xt	xy	xu	xγ	tt	ty	tu	tγ	yy	yu	yγ	uu	uγ	γγ
	0,53	3,0	0	0	1,8	10^{-7}	0	0	0,66	- 1,4	- 6,5	0	$- 10^{-6}$	0	- 7,7
	0,2	0,41	0	0	0,43	- 4,7	0	0	- 4,9	- 0,36	2,1	0	19	0	- 6,1
	0	0	- 1,7	- 6,6	0	0	- 3,4	- 0,061	0	0	0	6,9	0	45	0
	0	0	0,8	2,5	0	0	7,6	38	0	0	0	5,6	0	37	0

ilt du plan de dispersion (rad) : - 0,109 (≃ 6°)

d) Commentaires

Soulignons le bon accord général entre la théorie et l'expérience, tout au moins en ce qui concerne les propriétés de focalisation au premier ordre. Il existe une légère différence entre les rayons de courbure calculés et la réalisation pratique, due au fait que cette dernière avait été prévue pour un couplage différent : ℓ_1 = 55 cm. Il en résulte une certaine contribution des aberrations du second ordre dans notre cas, contribution qui est heureusement suffisamment réduite pour pouvoir être compensée par l'utilisation du sextupole.

II.5.3 Etude du rôle du quadrupole.

Toujours en l'absence d'excitation de l'objectif, nous avons entrepris de déterminer les conditions d'utilisation du quadrupole pour réaliser la focalisation radiale du spectromètre sur les fentes à partir d'un point objet variable en z. Pratiquement, on modifie l'excitation du condenseur C_2 sur une gamme qui permet d'explorer tout les niveaux compris entre le diaphragme de sélection d'aire et l'échantillon, et pour chacune de ces position on relève la position du plot "quadrupole X" qui permet d'obtenir une image nette des fentes de sélection. Le quadrupole est en fait constitué de deux jeux de bobines décalées de 45°. Le premier, que l'on appelle "X" réalise grossièrement une focalisation dans le plan radial, le second appelé "Y" permet d'affiner l'orientation du plan de convergence. Ainsi le règlage du quadrupole X apparaît déterminant.

La figure 26 présente la courbe d'excitation du quadrupole en fonction de la distance objet du spectromètre rapportée à l'échantillon : la position quadrupole non excitée correspond à la valeur 4,7 en X et 4,6 en Y.

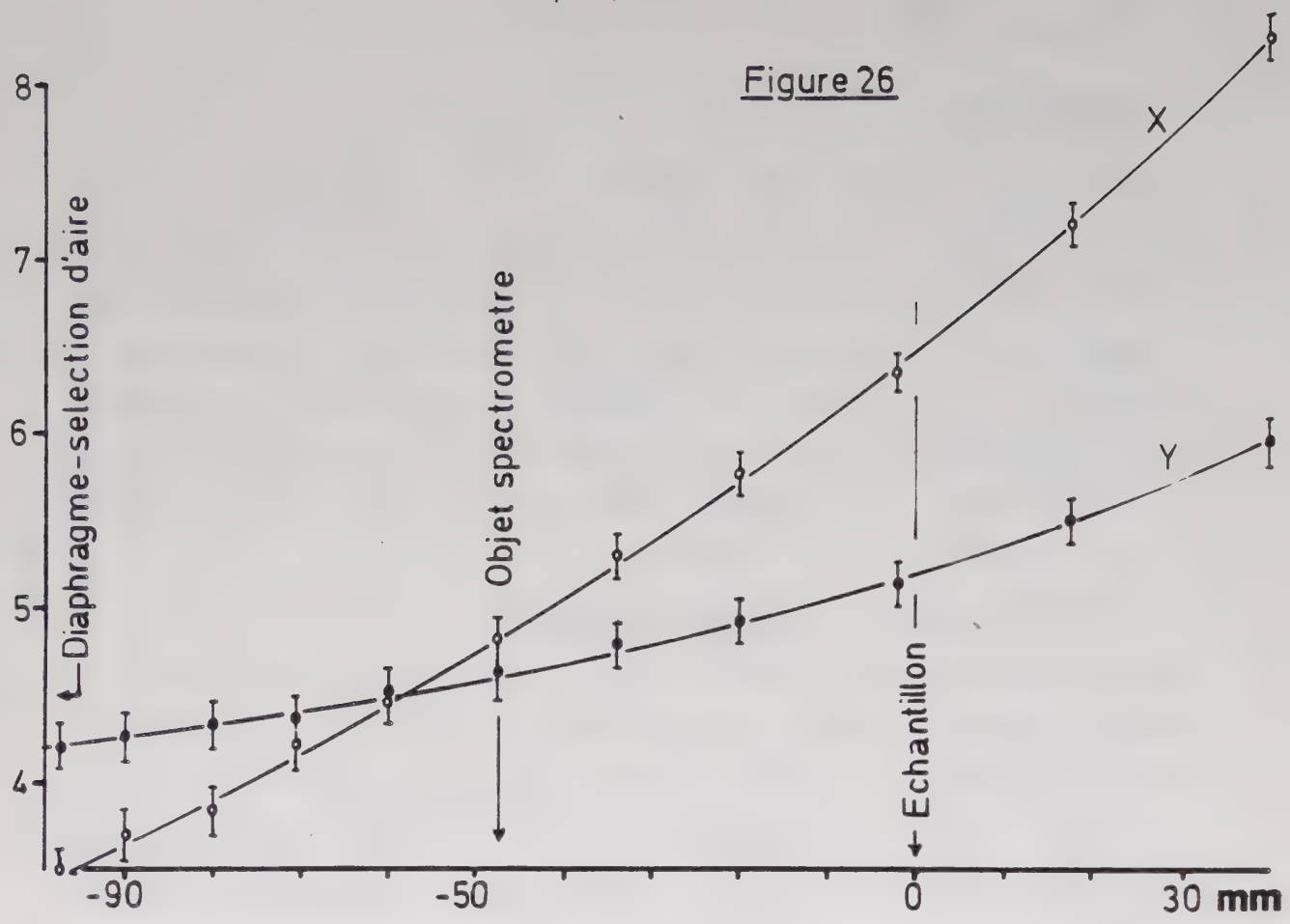


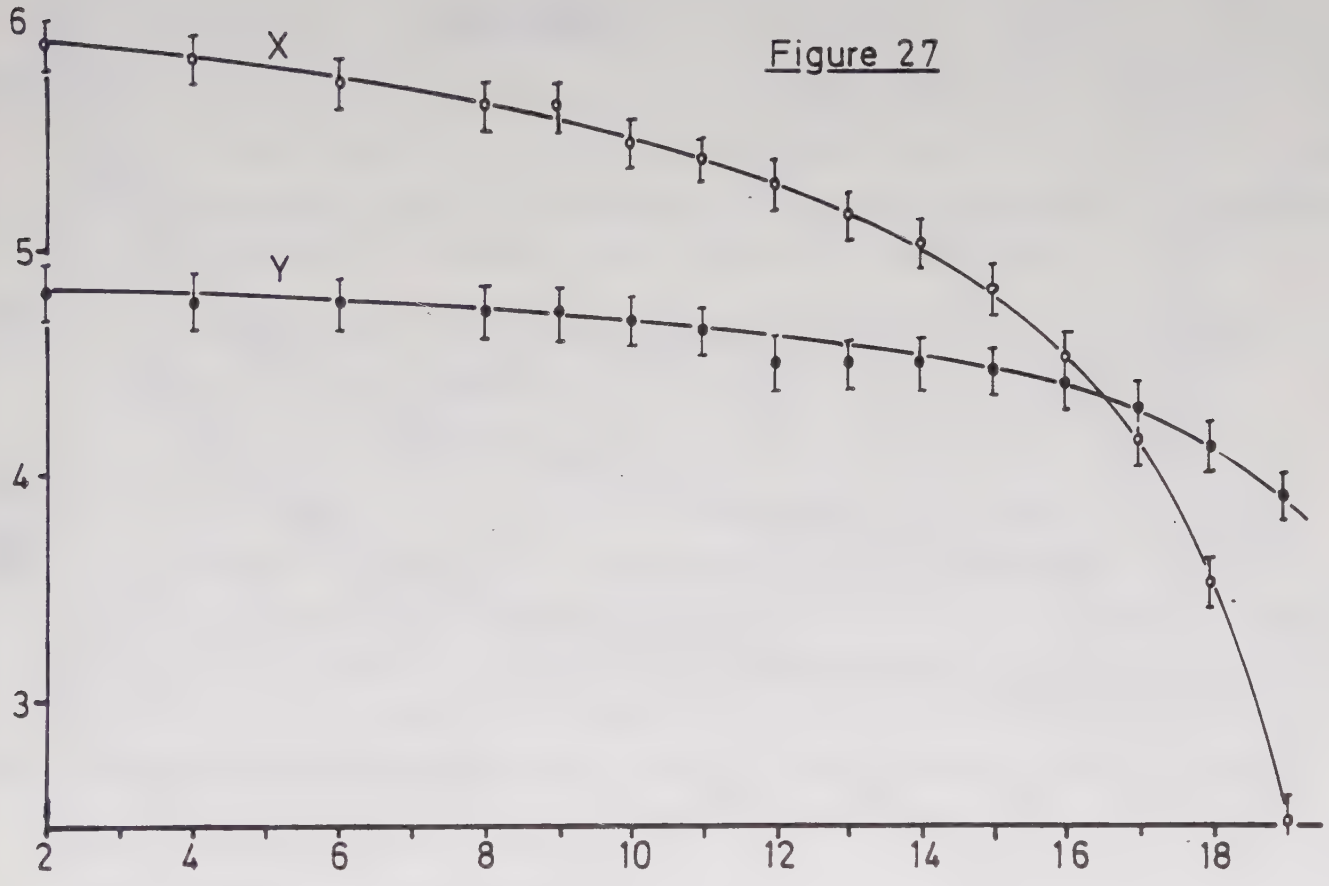
Figure 26

II.5.4 Etude du système complet

a) Focalisation au premier ordre.

Comme nous l'avons déjà souligné, la position de l'objet pour le spectromètre dépend nettement de l'excitation de l'objectif à cause de son effet projecteur introduit par le champ après l'échantillon. Pour déterminer l'abscisse de cette fonction source par rapport au spécimen, nous avons enregistré pour chaque excitation de l'objectif les règlages des bobines X et Y du quadrupole qui permettent de refocaliser sur les fentes du spectromètre. On constate que la position quadrupole non excitée correspond à une excitation de l'objectif comprise entre les plots 15 et 16 (pour laquelle $NI/\sqrt{V}$ est de l'ordre de 21,3). La distance Δz est alors égale à celle mesurée sans quadru-

pole et sans objectif, c'est-à-dire 47 mm. Dans les conditions normales d'utilisation de l'objectif (entre les plots 5 et 11 c'est-à-dire $NI/\sqrt{V}$ variant de 19,4 à 20,5) le quadrupole travaille de façon convergente dans le plan radial. La courbe correspondante est montrée dans la figure 27.



En abscisse : l'excitation de l'objectif (plots).

Figure 27

En comparant les résultats des figures 26 et 27, il est possible d'obtenir une détermination expérimentale de la loi exprimant le comportement de Δz en fonction de l'objectif. En associant cette mesure à celle de la variation angulaire d'un cliché de diffraction (voir C. Mory) on obtient le terme de compression angulaire de cet effet post-échantillon. Il est important de connaître ce facteur qui exprime le rapport

entre l'angle de collection au niveau de l'échantillon et l'angle d'acceptance au niveau du spectromètre. Dans les conditions habituelles de travail il est compris entre 4,5 et 6. Ces résultats sont montrés dans la figure 28.

Figure 28

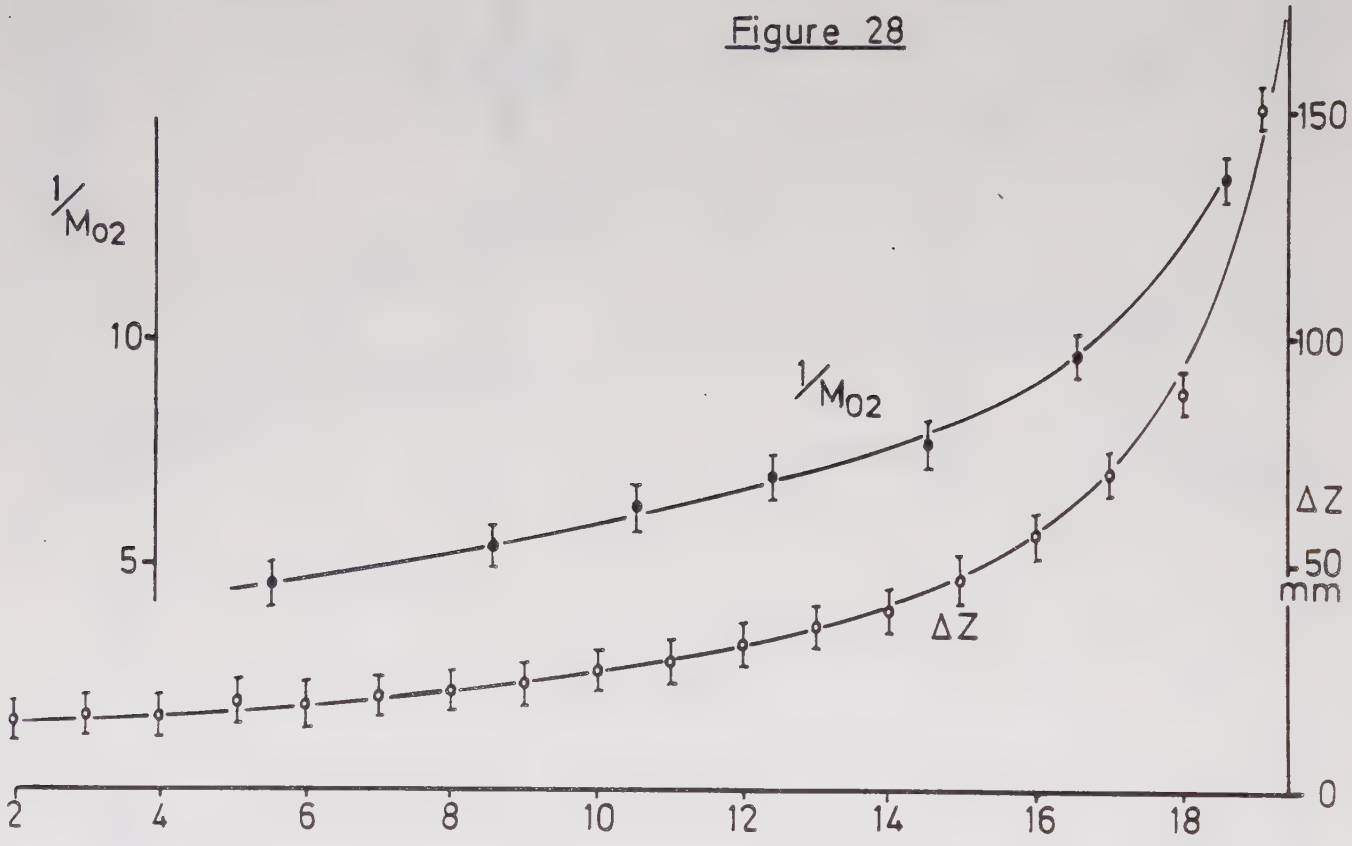


Figure 28

b) Mesure des autres paramètres du premier ordre

De la même façon que nous avons procédé dans le cas du spectromètre seul (voir paragraphe II.5.2b), nous avons mesuré la dispersion. Elle est dans ce cas de 1,85 µ/eV et le grandissement complet du système : effet projectif de l'objectif + quadrupole + spectromètre a été estimé de l'ordre de - 2,1. Nous constatons donc une augmentation de la contribution spatiale à la résolution mais cet effet est généralement sans importance dans le mode image du STEM qui nous intéresse.

c) Etude des termes du second ordre.

Il existe un moyen pratique d'étudier les termes du second ordre : c'est d'observer l'image de la fente de sélection dans un diagramme de diffraction (Egerton, 1981 ; Jeanguillaume, Krivanek et Colliex, 1981). Les propriétés de focalisation et d'aberration sont déterminées au premier ordre par x/t et au second ordre par les coefficients x/t^2 et x/u^2. Si le spectromètre n'est pas focalisé, $x_i = (x/t)t_o$, l'image de la fente est constituée de deux droites parallèles superposées au diagramme de diffraction. Quand le spectromètre est focalisé $x/t = 0$ et $x_i = (x/t^2)t_o^2 + (x/u^2)u_o^2 + H.t_o u_o$ où $H = 0$ pour des considérations de symétrie. Dans le diagramme de diffraction par sélection d'aire rapporté aux axes t_o, u_o, l'image des bords des lames de sélection correspond aux courbes $x_i = cte = \pm \ell/2$. C'est ce que nous appelons une figure d'alignement.

Dans le cas où les aberrations du second ordre sont prédominantes, on observe donc des hyperboles ou des ellipses suivant le signe respectif de x/t^2 et x/u^2. Une telle figure est montrée sur la micrographie, planche III. 1 et 2. Elle a été prise avec le spectromètre original du microscope VG pour lequel il n'était pas possible de corriger complètement ces aberrations du second ordre. On peut calibrer sur une telle figure les coordonnées angulaires au niveau de l'échantillon (lame mince d'aluminium) à partir des taches de Bragg et l'énergie au niveau du plan de dispersion à partir de la position des satellites dus aux pics de plasmons. La courbe (planche III.3) reliant ces deux grandeurs montre une dépendance parabolique du type $\Delta E = At^2$, le coefficient de proportionnalité dans ce cas pouvant être estimé de l'ordre de 1 en unités réduites. Pour obtenir une bonne résolution énergétique dans le cas d'une telle figure d'alignement il faut placer un diaphragme de collection qui intercepte la partie centrale entre ces hyperboles. Ainsi, en se limitant à un angle de collection de deux milliradians on a pu enregistrer une largeur à mi-hauteur du pic élastique de 0,63 eV. Avec ce spectromètre, une bonne résolution énergétique est obtenue au prix d'une faible emittance.

L'amélioration essentielle apportée par le spectromètre GATAN est de conserver cette bonne résolution énergétique tout en acceptant une largeur angulaire de faisceau bien plus importante. On vérifie en effet dans la figure d'alignement que les aberrations du second ordre sont nettement réduites, car on ne peut plus les mesurer, l'image du plasmon se situant à l'extérieur du domaine angulaire déterminé par l'ouverture du détecteur annulaire.
La figure III.4 montre une figure d'alignement pour le spectromètre GATAN après optimisation par le règlage du sextupole. Un angle solide de demi ouverture $\simeq 2.10^{-2}$ rad peut être éclairé de façon uniforme même avec la fente de sélection fermée pour obtenir une résolution de l'ordre de 1 eV.

De la même façon que précédemment, il est possible d'améliorer la résolution en diaphragmant angulairement à l'entrée du spectromètre ; on a pu ainsi obtenir une largeur à mi-hauteur du pic élastique inférieure à 0,35 eV. C'est ce qui semble être le meilleur résultat obtenu à ce jour, la largeur mesurée du pic élastique étant très proche de la largeur naturelle de l'émission à effet de champ ($\simeq$ 0,3 eV à 300 K) - voir fig. III.5.

Un test beaucoup plus contraignant pour estimer les performances d'un spectromètre est d'étudier sa résolution au niveau d'un seuil caractéristique des pertes profondes : en effet pour obtenir le signal nécessaire, il faut recueillir les électrons diffusés à suffisamment grand angle et par conséquent travailler avec un angle de collection de plusieurs $\theta_E = \Delta E/2E$ (pratiquement entre 10 et 20 milliradians). La figure 29 présente deux exemples de structures fines enregistrées respectivement sur les seuils L_{23} du calcium et du scandium où l'on distingue nettement le déboublement dû au couplage spin orbite du niveau initial. En outre dans le cas du Sc_2O_3 chacun de ces pics est divisé en deux sous-pics séparés de 1,4 eV.

d) Discussion : facteur de mérite.

Pour terminer cette étude pratique du spectromètre nous avons essayé d'estimer sa réponse dans des conditions variables d'acceptance. Les résultats présentés dans la planche IV montrent les

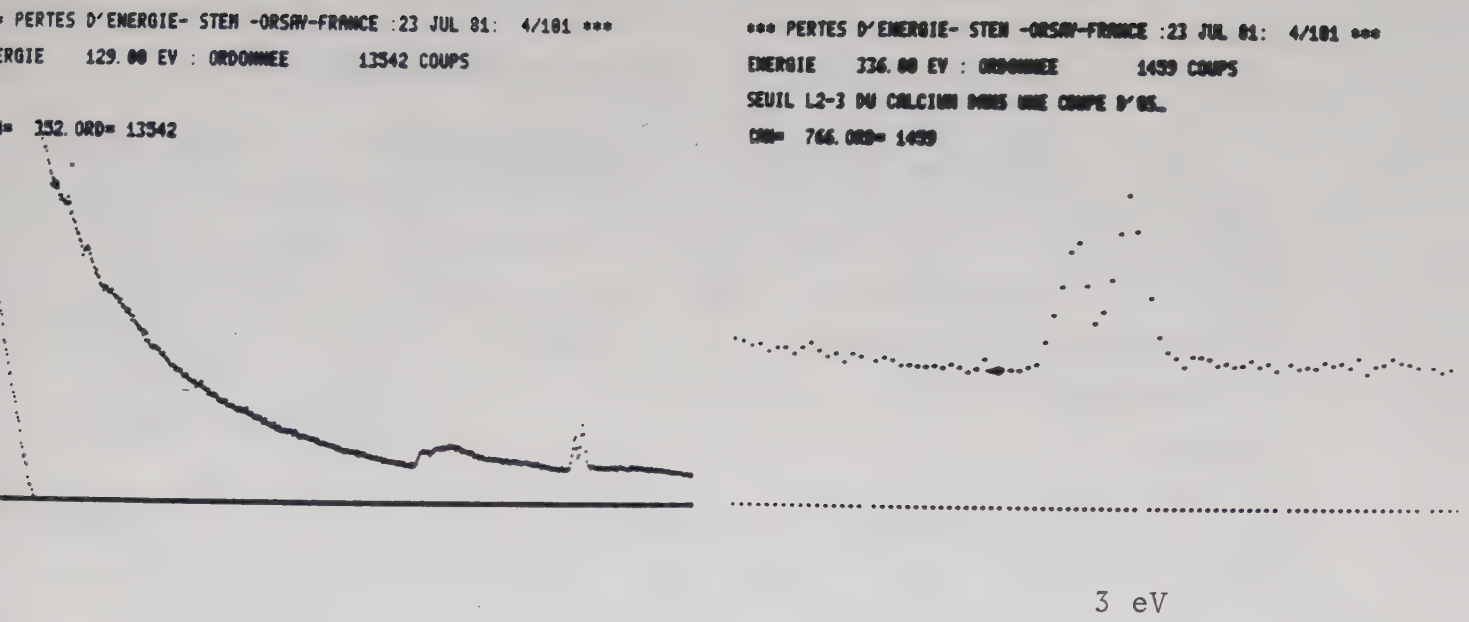


Figure 29a

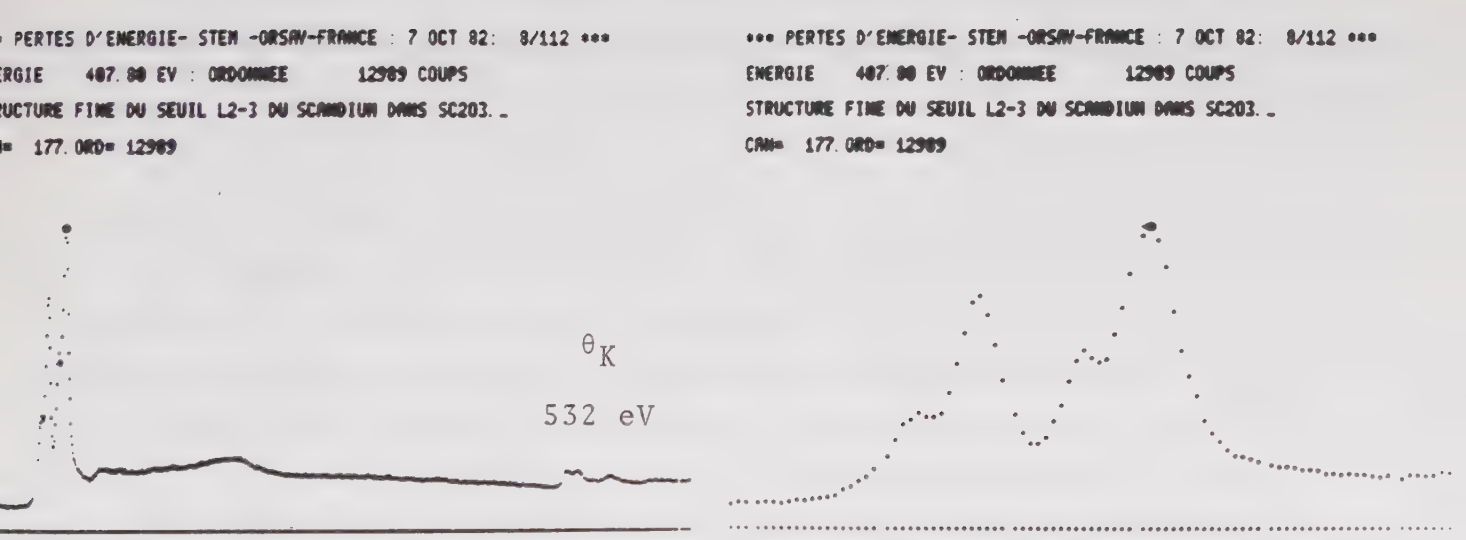


Figure 29b

spectres enregistrés à partir d'un échantillon d'aluminium pour quatre demi-angles de collection rapportés au spécimen soit 2,7 ; 7,5 ; 15 et 20 mrad. Les valeurs correspondantes de largeur à mi-hauteur du pic élastique sont 0,75 eV ; 0,90 eV ; 1,35 eV et 1,45 eV pour un règlage bien défini des fentes de sélection.

Il est tentant d'essayer de relier ces données au modèle théorique d'optimisation du couplage présenté au paragraphe II.4.3.c. Malheureusement il est clair que la combinaison : objectif post-échantillon + quadrupole ne permet pas de réaliser le couplage optimum défini précédemment. Si on essaie de situer les conditions expérimentales conduisant aux résultats de la planche IV dans un diagramme d'émittance (r,θ) avec toutes les incertitudes liées à la connaissance de la taille de la fonction source, on voit (fig. IV.5) que les points représentatifs se situent sur le domaine horizontal des courbes isorésolution introduites dans la figure 23 Si on trace sur la fig. IV.5 les droites d'égale émittance (en coordonnées log-log), on constate que les points représentatifs conduisant à une résolution de Q,75 et 1,35 eV, correspondent à peu pr à une même émittance : il en résulte qu'une résolution de 0,75 eV semble pouvoir être atteinte avec un angle d'acceptance de 15 mrad dans de meilleures conditions de couplage.

Retournant à la définition généralement utilisée de facteur de mérite :

$$F = \pi\alpha^2 . \frac{E}{\delta E}$$

une application immédiate des résultats expérimentaux conduirait à la courbe présentée sur la fig. IV.6 avec ses conséquences : le facteur de mérite croît avec l'angle de collection, ou le spectromètre est relativement mieux adapté à fonctionner avec des grands angles de collection. Nous espérons avoir montré suffisamment clairement qu'il est nécessaire d'être plus prudent dans ce genre de conclusion, et qu'il faut se restreindre à la comparaison des performances dans des conditions similaires.

C H A P I T R E I I I

CARTOGRAPHIE CHIMIQUE PAR SPECTROSCOPIE DES PERTES D'ÉNERGIE

III.1 PRINCIPE

La spectroscopie des pertes d'énergie subies par les électrons transmis constitue un moyen efficace d'étudier la composition chimique d'un échantillon avec une excellente résolution spatiale, approchant si possible les quelques Å typiques de la taille minimale de la sonde d'un STEM. Comme nous l'avons indiqué rapidement au cours du chapitre I, il existe deux méthodes d'utiliser pratiquement les informations fournies par la spectroscopie des pertes d'énergie. Dans un premier cas, on fixe la sonde sur un détail de l'échantillon et on enregistre tout le spectre de pertes d'énergie, afin de déterminer la nature des éléments présents. C'est le mode "analyse" qui constitue une étape indispensable car elle fournit les données numériques nécessaires pour la suite. Dans un grand nombre de situations, et en particulier quand il s'agit d'échantillons biologiques ou géologiques, il est important de connaître la répartition d'un élément sur des zones bien plus étendues que la taille de la sonde : la solution consiste alors à choisir dans le spectre, une fenêtre d'énergie contenant un signal caractéristique de l'élément, et à enregistrer une image avec les électrons ayant perdu cette énergie. Il s'agit alors d'images filtrées dont la première application analytique est due à El Hili (1966) qui a étudié des alliages à base d'aluminium à partir des pertes de plasmon. Malheureusement ces excitations collectives ne sont pas particulièrement caractéristiques au point de vue chimique. Ce n'est qu'après les premières expériences de Colliex et Jouffrey (1970) avec des électrons ayant excité un niveau atomique qu'il a

été possible de systématiser l'utilisation des pertes d'énergie pour effectuer une cartographie chimique par spectroscopie des pertes d'énergies.

III.1.1 Spectres de pertes d'énergie d'un échantillon biologique

Pour présenter les possibilités et les limites de cette méthode, à partir d'un point de vue quantitatif, nous avons choisi d'étudier quelques spectres représentatifs de coupes minces biologiques. La figure I.2 présente une image enregistrée à faible grandissement (20.000) en fond noir annulaire à partir d'une coupe de moelle osseuse de 500 à 700 Å d'épaisseur. On y distingue plusieurs objets caractéristiques imprégnés dans la résine epon : un globule rouge, un macrophage contenant des vacuoles et dont le noyau se distingue facilement. Des spectres ont été enregistrés à partir de zones réduites de cet échantillon (4 500 x 3 000 Å), respectivement sur le globule rouge et sur le macrophage : ils sont montrés dans les figures 30 et 31. Les signaux qui peuvent être utilisés pour l'analyse chimique sont les excitations K du carbone, à 284 eV, de l'azote à 400 eV, de l'oxygène à 532 eV et les excitations L_{2-3} (électrons 2p) du fer à 701 eV. Ils apparaissent sous forme de discontinuités en forme de dent de scie sur un fond continu qui décroît régulièrement. La contribution la plus intense est due au carbone qui représente environ 80 à 90 % de la matière observée ; les autres éléments se détectent par la présence de structures d'importance beaucoup plus réduite sur la décroissance du signal K du carbone. Dans le spectre "globule rouge", le seuil de l'azote (N_K) est très visible, celui de l'oxygène (O_K) beaucoup plus faible et celui du fer ($Fe_{L_{2-3}}$) pratiquement indiscernable. Par contre, dans le cas du "macrophage", les contributions de l'oxygène et du fer sont beaucoup plus nettes. Nous nous intéresserons donc à ces quatre seuils dans la suite de cette étude d'échantillons biologiques.

Les conditions d'enregistrement de ces spectres sont conservées en mémoire sur ordinateur ; elles permettent de connaître principalement les conditions géométriques correspondant à l'analyse. Dans les exemples ci-dessus, une sonde de l'ordre de 20 Å transportant

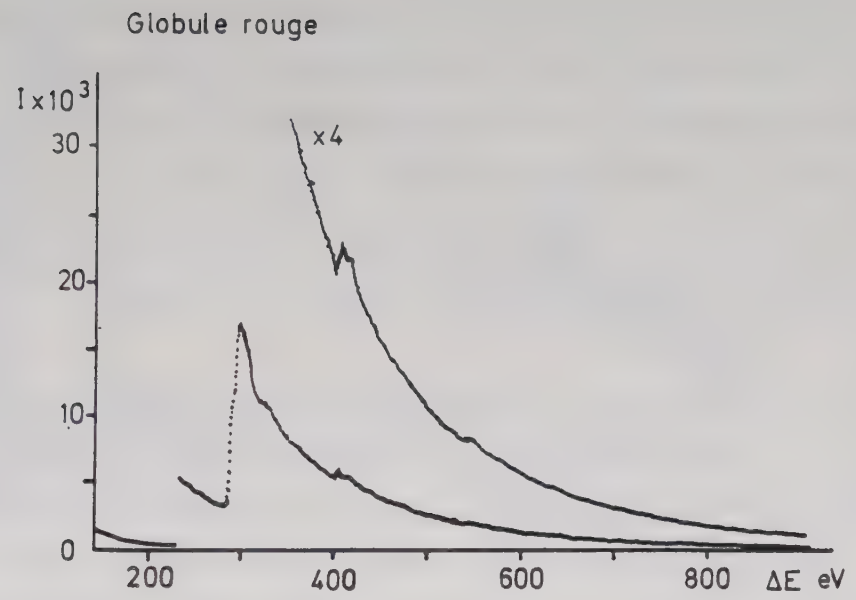


Figure 30 - Spectre de pertes d'énergie à partir du globule rouge.

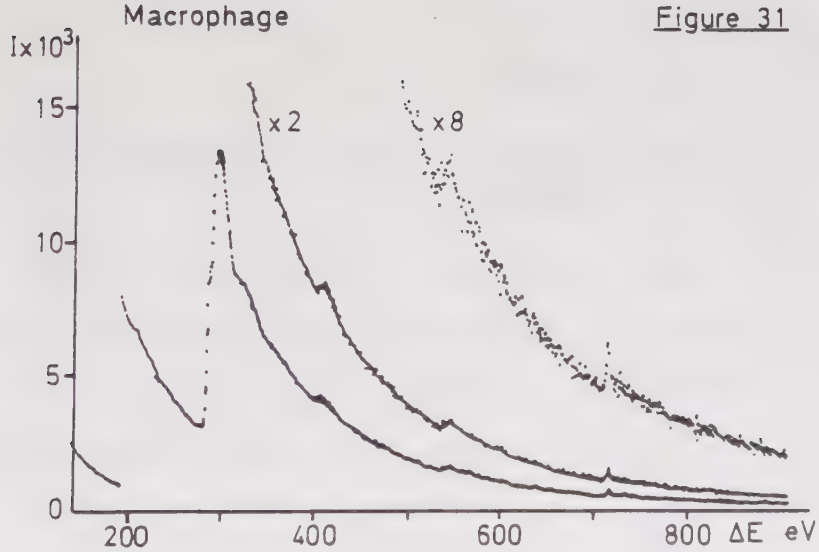


Figure 31 - Spectre de pertes d'énergie à partir du macrophage.

un courant de 7×10^{-10} A est balayée en permanence sur la surface de l'échantillon. Le demi-angle du faisceau incident est de 15 mrad et du faisceau collecté de 20 mrad. Les enregistrements sont effectués sur 1024 canaux avec un incrément d'énergie de 1 eV, la résolution au niveau du pic élastique étant vraisemblablement comprise entre 1 et 1,5 eV (largeur totale à mi-hauteur). Pour la zone intéressante du spectre entre 150 et 900 eV, des balayages supplémentaires en énergie ont été effectués, si bien que le temps total de comptage est de 680 ms par canal.

III.1.2 Définition et extraction du signal caractéristique d'un élément. (Figure 32).

Les exemples ci-dessus montrent clairement que le problème fondamental de l'utilisation des spectres de pertes d'énergie et des images filtrées qui leur sont associées réside dans l'existence d'un fond continu non caractéristique dont l'intensité est bien plus importante que celle du signal utile, sauf dans le cas du carbone. Dès 1975, Egerton proposait une méthode d'extraction du signal chimique caractéristique pour l'élément A à partir d'un spectre de pertes d'énergie au voisinage du seuil d'énergie E_{cA}. Il s'agit de la différence entre le spectre réellement enregistré et la courbe extrapolée aux énergies $\Delta E > E_{cA}$; ce qui peut s'exprimer :

$$S_c(\Delta E) = I(\Delta E) - B(\Delta E)$$

$S_c(\Delta E)$ est la contribution du contenu du canal situé à l'énergie ΔE, au signal caractéristique.

$I(\Delta E)$ est le contenu du canal situé à l'énergie ΔE.

$B(\Delta E)$ est la fraction du contenu de ce canal correspondant au fond continu et obtenue par extrapolation.

Lorsqu'on intègre le signal sur une fenêtre d'énergie Δ, on obtient :

$$S_c(\Delta) = \int_{E_c}^{E_c+\Delta} [I(\Delta E) - B(\Delta E)]\, d(\Delta E) = I(\Delta) - B(\Delta)$$

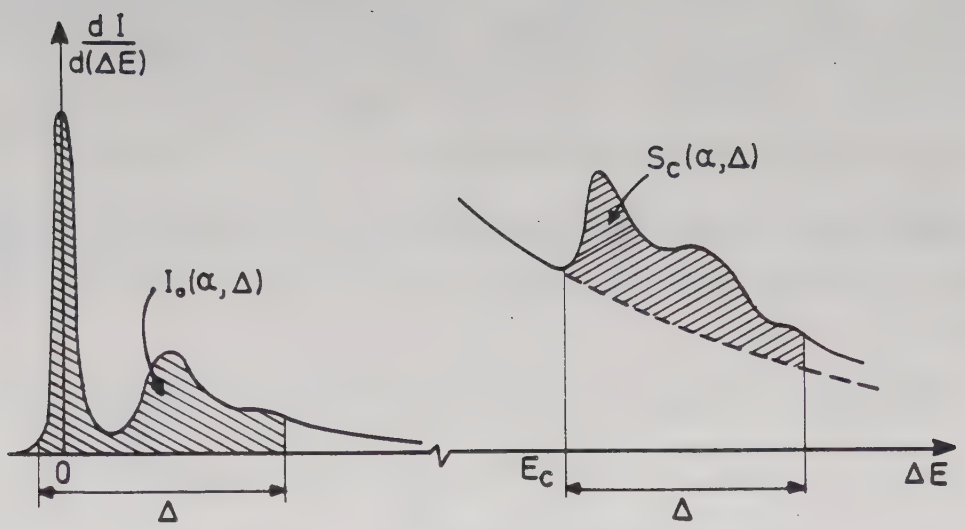
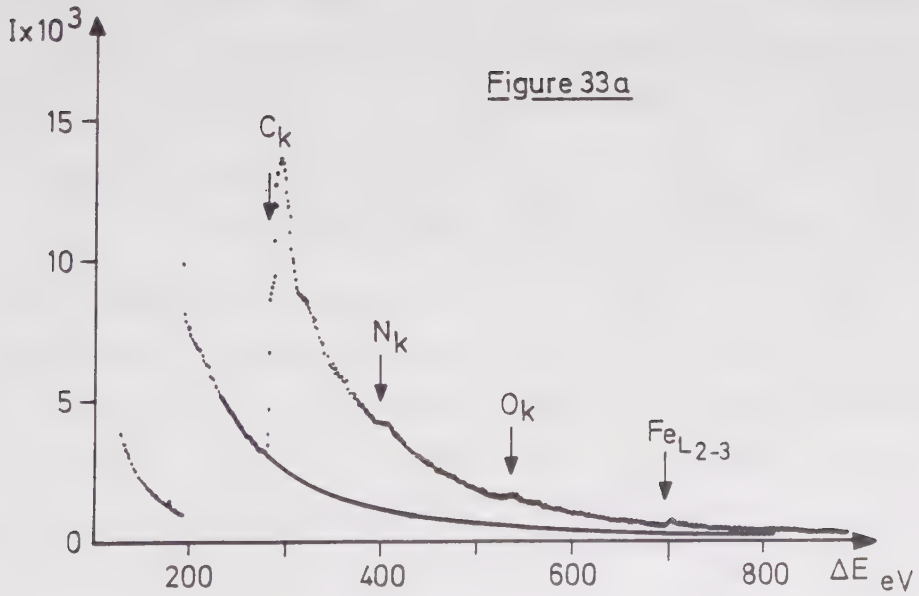


Figure 32

Figure 33a



En général on indique aussi l'angle de collection θ_c (ou l'angle équivalent θ_c^* quand on prend en considération le produit de convolution entre les distributions angulaires de la fonction d'éclairement et de la fonction de diffusion inélastique) :

$$S_c(\Delta,\theta_c) = I(\Delta,\theta_c) - B(\Delta,\theta_c)$$

Ce signal peut être relié au nombre N_A d'atomes A par unité de volume contenus dans le volume analysé par l'intermédiaire de la formule :

$$S_c^A(\Delta,\theta_c) = I_o(\Delta,\theta_c).\sigma_c^A(\Delta,\theta_c).N_A.t$$

où :

t est l'épaisseur de l'échantillon ;

$\sigma_c^A(\Delta,\theta_c)$ est la section efficace d'excitation du niveau considéré partiellement intégrée pour tenir compte des conditions de mesure (fenêtre énergétique Δ, fenêtre angulaire θ_c) ;

$I_o(\Delta,\theta_c)$ est l'intégrale sur Δ de la partie basse énergie du spectre.

Les conditions d'application et de validité de cette approche ont été décrites par plusieurs auteurs : Egerton (1978), Joy et Maher (1979), Trebbia (1979), Colliex et Trebbia (1979).

La mesure du signal $S_c^A(\Delta,\theta)$ dépend donc de façon critique de la façon dont le fond continu a été estimé. Ce problème a été discuté en détail dans un article de Colliex, Jeanguillaume et Trebbia (1981). Nous en reprenons ici les traits essentiels afin de montrer comment on peut analyser quantitativement un spectre tel que ceux présentés au paragraphe précédent.

Le point de départ est de définir une fenêtre d'ajustement entre la distribution parentale des points expérimentaux et une courbe mathématique modèle, avant le seuil caractéristique. Elle est généralement décrite comme la "fitting window" et sa largeur varie entre 30 et 100 eV. Le modèle mathématique est une loi puissance du type $I(\Delta E) = A.\Delta E^{-R}$ (Egerton (1975)). Tant

que la fenêtre d'extrapolation reste inférieure à 100 eV, cette loi a donné entière satisfaction jusqu'à maintenant. Le programme d'ajustement appelé "Curfit" a été mis au point par Trebbia et décrit dans l'article déjà mentionné. Il consiste à déterminer le couple de paramètres (A,R) qui minimise la quantité χ^2 réduit :

$$\chi^2_{\text{réduit}} = \frac{\chi^2}{\nu} \qquad \text{où } \nu \text{ est le nombre de degrés de liberté}$$

et

$$\chi^2 = \sum_i \left[\frac{1}{\sigma_i^2} (y_i - y(x_i))^2\right]$$

où y_i est la valeur expérimentale dans le canal x_i et $y(x_i)$ la valeur calculée dans le modèle utilisé :

$$x_i = \Delta E$$

$$y_i = I(\Delta E)$$

$$y_i(x_i) = A.x_i^{-R}$$

Reprenons le cas du spectre relatif au macrophage. Ce procédé d'extrapolation du fond continu a été effectué pour chacun des quatre seuils considérés, sur une fenêtre d'ajustement de l'ordre de 50 eV. Les résultats sont présentés sur les courbes de la figure 33. Les paramètres intervenant pour chacun de ces "fits" sont rassemblés ci-dessous :

A = valeur de la courbe modèle pour ΔE = 1 eV ;
A_o = valeur de la courbe modèle pour le premier canal de la fenêtre d'ajustement ;
R = paramètre de la loi primaire

Carbone - K

Nombre de canaux : 35

A = $3,38\ 10^{10}$

A_o = 5027

R = 2,89

$\chi_{\text{réduit}}$ = 1,09

Nombre d'écarts à 1 sigma = 16 - Nombre probable = 11,7

Nombre d'écarts à 2 sigmas = 1 - Nombre probable = 1,6

Nombre d'écarts à 3 sigmas = 0 - Nombre probable = 0,0

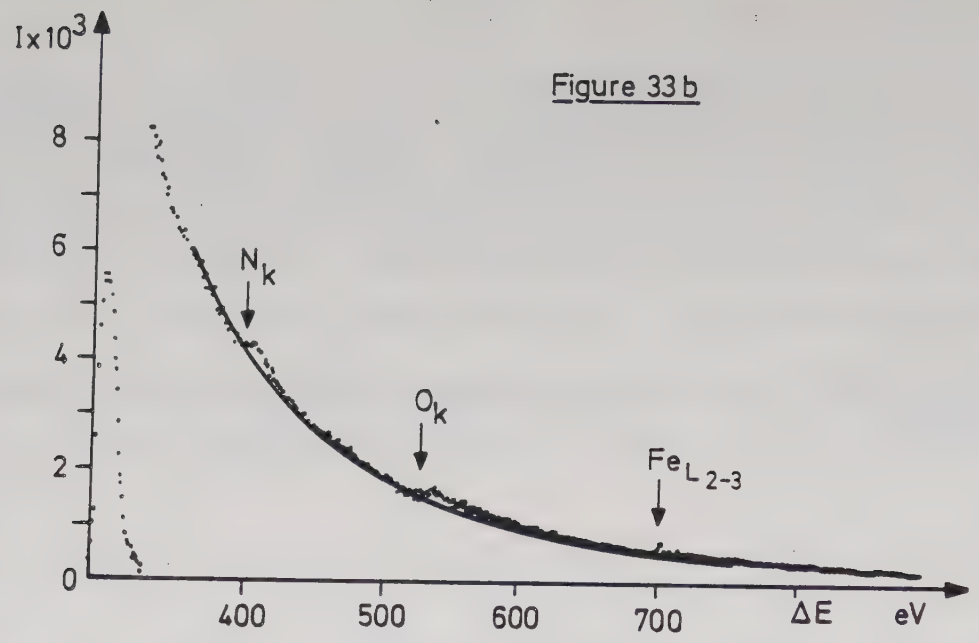


Figure 33 b

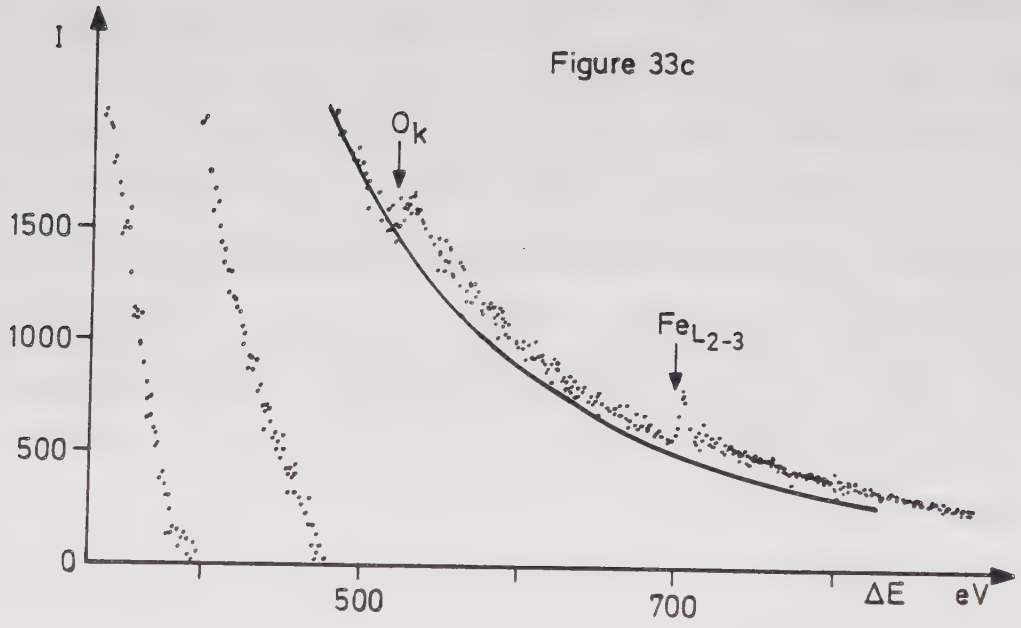


Figure 33c

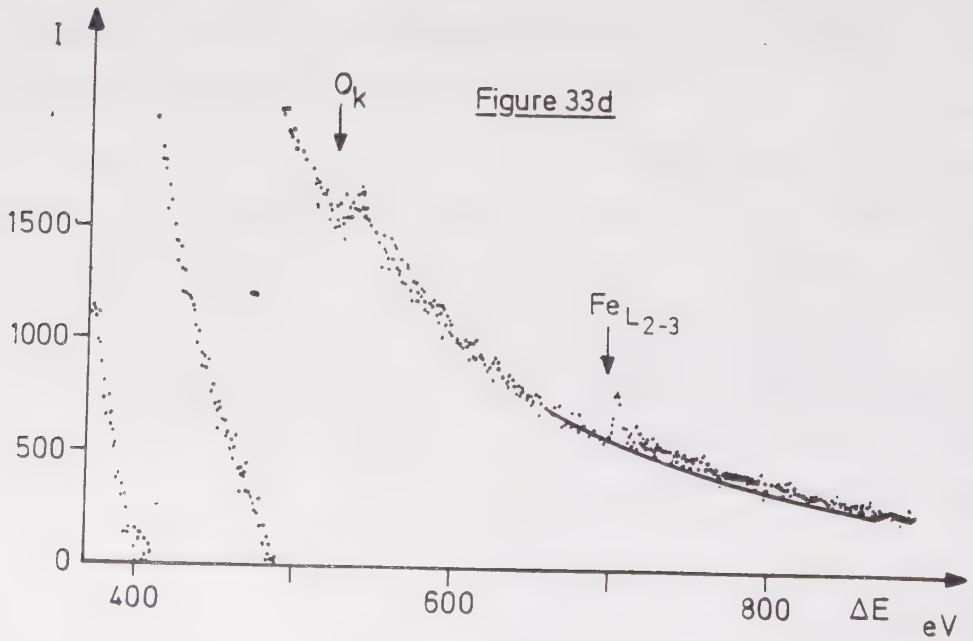


Figure 33d

Azote - K

Nombre de canaux : 35

$A = 5,49 . 10^{+12}$

$A_o = 5905$

$R = 3,52$

$\chi_{réduit} = 1,09$

Nombre d'écarts à 1 sigma = 10 - Nombre probable = 11,7

Nombre d'écarts à 2 sigmas = 1 - Nombre probable = 1,6

Nombre d'écarts à 3 sigmas = 0 - Nombre probable = 0,0

Oxygène - K

Nombre de canaux 35

$A = 9,52 . 10^{+12}$

$A_o = 2039$

$R = 3,81$

$\chi_{réduit} = 0,84$

Nombre d'écarts à 1 sigma = 9 - Nombre probable = 11,7

Nombre d'écarts à 2 sigmas = 1 - Nombre probable = 1,6

Nombre d'écarts à 3 sigmas = 0 - Nombre probable = 0,0

Fer - L_{2-3}

Nombre de canaux : 35

$A = 1,95 . 10^{+13}$

$A_o = 699$

$R = 3,70$

$\chi_{réduit} = 0,78$

Nombre d'écarts à 1 sigma = 8 - Nombre probable = 11,7

Nombre d'écarts à 2 sigmas = 1 - Nombre probable = 1,6

Nombre d'écarts à 3 sigmas = 0 - Nombre probable = 0,0

Pour des raisons que nous développerons plus loin, il est important de connaître les contenus des fenêtres en énergie schématisées sur la figure 34.

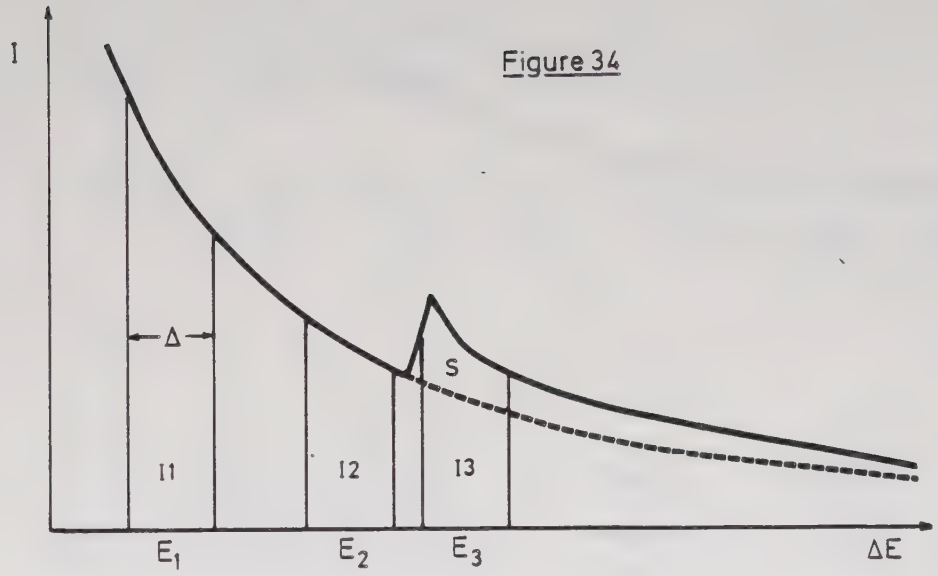


Figure 34

Figure 34

Les résultats sont rassemblés dans le tableau suivant pour des fenêtres de 15 eV situées respectivement avant et après les seuils concernés.

Carbone - K

I_1(230-245 eV) = 73 045 $\qquad$ I_3-I_2 = 137 267

I_2(254-269 eV) = 51 388 $\qquad$ B = 37 458

I_3(285-300 eV) = 188 655 $\qquad$ S = 151 197

$\frac{S}{B}$ = 4,04 $\qquad$ $\frac{S}{\sigma}$ = 318

Azote - K

I_1(354-369 eV) = 87 286 $\qquad$ I_3-I_2 = - 6070

I_2(377-392 eV) = 65 940 $\qquad$ B = 55 057

I_3(401-416 eV) = 59 870 $\qquad$ S = 4 813

$\frac{S}{B}$ = 0,09 $\qquad$ $\frac{S}{\sigma}$ = 14,2

Oxygène - K

I_1(484-499 eV) = 30 502 $\qquad$ I_3-I_2 = - 1135

I_2(506-521 eV) = 24 275 $\qquad$ B = 19 952

I_3(533-548 eV) = 23 140 $\qquad$ S = 3188

$\frac{S}{B}$ = 0,16 $\qquad$ $\frac{S}{\sigma}$ = 15,3

Fer L_{2-3}

I_1(660-675 eV) = 10 702 $\qquad$ I_3-I_2 = 561

I_2(681-696 eV) = 8 890 $\qquad$ B = 7981

I_3(702-717 eV) = 9451 $\qquad$ S = 1470

$\frac{S}{B}$ = 0,18 $\qquad$ $\frac{S}{\sigma}$ = 11,1

Dans ce tableau, les quantités B et S, pour chaque seuil, désignent la contribution respective du fond continu non caractéristique et du signal caractéristique dans I_3 (contenu de la fenêtre $E_3 \pm \frac{\Delta}{2}$, située après le seuil E_c). Le rapport $\frac{S}{B}$ est une

quantité qui mesure la visibilité d'un seuil ; quant à S/σ, elle permet de définir le critère de détection d'un seuil, car σ (incertitude sur la mesure du signal S ; $\sigma = [I_3 + B\chi^2_{red}]^{1/2}$) est liée à la statistique de la mesure. On considère qu'un rapport $S/\sigma \simeq 3$ permet de conclure à une probabilité de présence de l'élément concerné de l'ordre de 99,9 %. Dans tous les cas analysés ci-dessus, il n'existe aucun doute sur l'existence de ces quatre éléments chimiques dans le volume étudié de section biologique.

III.1.3 Utilisation d'images filtrées

Dans un article publié en 1978 (Jeanguillaume, Trebbia et Colliex) nous avions étudié théoriquement dans quelle mesure il est possible de prendre en considération les effets de fond continu lors de l'enregistrement d'images filtrées sur un seuil caractéristique profond. Le contraste entre deux points A et B d'une image inélastique (avec $E_3 < E < E_3+\Delta$) est défini par :

$$C = \frac{I_B(E) - I_A(E)}{\frac{I_B(E) + I_A(E)}{2}}$$

Il n'est pas dû uniquement à une origine chimique associée à la présence de l'élément. Il peut aussi trouver son origine dans une fluctuation de l'intensité du fond continu imposéepar une variation de l'épaisseur, de la densité de l'échantillon, ou de son orientation cristallographique. Ces fluctuations sont souvent plus importantes que la contribution d'un élément chimique nouveau, surtout quand la concentration de ce dernier est relativement faible et que sa présence se manifeste dans le spectre par une structure d'amplitude peu supérieure au bruit statistique moyen.

La figure 35 représente schématiquement ces deux possibilités de contraste. En introduisant les modèles en loi puissance, on peut alors écrire :

.) $I_A(E) = A.E^{-R}$ sur tout le domaine d'énergie autour du seuil E_c ;

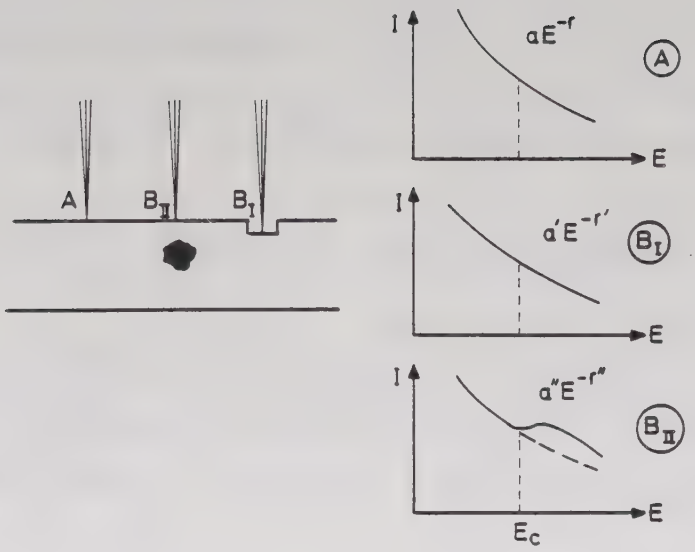


Figure 35

.) $I_B(E) = A'.E^{-R}$ sur le même domaine dans le cas où il n'y a qu'une variation d'épaisseur (cas B_I) ;

.) $I_B(E) = A''.E^{-R}$ en dessous de E_c et $I_B(E) = A''.E^{-R''} + S_c$ au-dessus de E_c s'il existe une contribution caractéristique de l'élément au-dessus de E_c (cas B_{II}) ;

Tous les paramètres A, A', A'', R, R', R'' dépendent de l'épaisseur et de la composition de l'échantillon aux points d'observation ainsi que des conditions d'enregistrement de l'image, qui sont supposées rester constantes pendant toute la durée de l'expérience. Il est important de noter qu'il n'existe pas de courbe universelle du fond continu et que ce dernier doit être déterminé localement en chaque point image. C'est pourquoi il semble utile de chercher une solution dans l'utilisation de détecteurs multiples (ou tout au

moins dans l'enregistrement de plusieurs signaux pour chaque "pixel" = picture élément).

III.1.4 Vers un système à plusieurs détecteurs

Comme nous l'avons vu dans l'exemple étudié en détail ci-dessus, les éléments à détecter dans une coupe biologique ne se manifestent que comme de faibles structures sur la décroissance régulière du fond continu, et parfois même seulement comme des variations de pente. Cette dernière situation est même le cas général quand l'élément recherché possède un seuil caractéristique du type retardé ("delayed edge" dû à des considérations de symétrie des états initiaux et finaux, voir par exemple Colliex et coll. (1976) pour discussion). On peut citer par exemple les seuils L_{2-3} du phosphore et du soufre entre 130 et 200 eV et on étudiera un cas pratique dans le chapitre des résultats : le seuil M_{4-5} de l'argent est situé à 365 eV mais la contribution des transitions $3d \rightarrow \varepsilon f$ mises en jeu ne commence réellement qu'une vingtaine de volts au-dessus du seuil pour culminer à une énergie de l'ordre de 100 eV au-dessus du seuil.

Pour toutes ces raisons, une première approche consisterait à utiliser une technique sensible à la pente ; la dérivation du signal par exemple (avec un détecteur) ou la différence entre deux signaux de part et d'autre du seuil (avec deux détecteurs ou deux images). Wilson et coll. (1977) ont adapté à la spectroscopie des pertes d'énergie la technique de différenciation électronique du signal connue depuis longtemps en spectroscopie Auger. Une modulation de référence à haute fréquence est superposée à l'alimentation de balayage du spectre et on détecte le signal inélastique au moyen d'un amplificateur synchrone. C'est un moyen très utile pour reconnaître des seuils de faible envergure dans un spectre, mais lorsqu'on utilise un pic dans le spectre dérivé pour enregistrer une image, il n'est guère possible de décider si la variation correspondante de pente trouve son origine dans un phénomène chimique ou dans une différence d'épaisseur. Cette situation est illustrée clairement dans le cas où on utilise deux détecteurs de part et d'autre du seuil.

$$\Delta I_A = I_A(E_3) - I_A(E_2) = - r \frac{E_3 - E_2}{E_3} I_A(E_3)$$

quand :

$$E_3 - E_2 = \varepsilon \quad << E_3 = E$$

$$= I_A(E) - E_A(E - \varepsilon) = - r \frac{\varepsilon}{E} I_A(E)$$

et avec les mêmes notations :

$$\Delta I_B = - r' \frac{\varepsilon}{E} I_B(E) \quad \text{- cas I, figure 35 -}$$

ou

$$\Delta I_B = - r'' \frac{\varepsilon}{E} I_B(E) + S_c \quad \text{- cas II, figure 35 -.}$$

Dans de nombreuses situations $S_c < \left| - r'' \frac{\varepsilon}{E} I_B(E) \right|$ - voir par exemple l'azote et l'oxygène dans l'analyse quantitative du macrophage - et une différence brutale entre les images I_3 et I_2 conduirait à des images résultantes négatives. On peut cependant tenir compte en partie de cet effet. Avec un amplificateur à contre-réaction variable, il est possible d'annuler l'intensité de l'image différence $(I_3 - I_2)$ en tous points de la matrice et il resterait alors seulement un petit contraste au point B, dû aux variations de la pente soit par l'intermédiaire de (r' - r), soit par l'intermédiaire du signal caractéristique. Transposé en termes de traitement a-posteriori de deux images filtrées, ce procédé est équivalent à celui décrit par Bazett-Jones et Ottensmayer (1982) : "ces auteurs enregistrent deux images de part et d'autre du seuil, qu'ils digitalisent optiquement. Ensuite ils normalisent une image par rapport à une autre pour compenser les expositions différentes et enfin ils effectuent la soustraction arithmétique de ces deux clichés". Toutes ces méthodes ne conduisent pas à un réel contraste chimique.

C'est pourquoi il nous a paru indispensable d'éliminer ces incertitudes introduites par les fluctuations de la pente du fond continu, en déterminant en chaque point image la valeur du coefficient R. Une première suggestion consistait à utiliser trois détecteurs simultanés pour recueillir les intensités I_1, I_2 et I_3 définies dans la figure ci-dessus. A partir des deux signaux avant le seuil

il est possible de déterminer les coefficients qui permettent de caractériser la loi du fond continu en chaque point image et d'extrapoler cette loi, sous le signal caractéristique, ainsi que nous l'avons montré dans le cas de l'analyse du spectre du macrophage. Une formule approchée utilisable pour un traitement analogique en ligne serait :

$$S_c = I_3 - I_2 (1 - \lambda) - \frac{I_2^2}{I_1} \lambda^2$$

où $\lambda = \dfrac{E_3 - E_1}{E_3 - E_2}$

Un calcul plus exact est possible si on fait appel à un traitement numérique par ordinateur ; ceci constituait la dernière proposition de notre article de 1978.

III.1.5 Panorama des solutions possibles ou déjà utilisées

a) Digitalisation a posteriori d'images filtrées en CTEM.

La microscopie électronique conventionnelle permet une solution dans la mesure où on dispose :

. d'un système de filtrage en énergie des images du type Castaing-Henry (1962) ou omega (à trois ou quatre aimants - voir Zanchi et coll. (1975) et Rose et Plies (1974), Krahl et Hermann (1980));

. d'une infrastructure de digitalisation d'images filtrées. La première possibilité est de numériser les émulsions photographiques a posteriori à l'aide d'un densitomètre optique : c'est la solution adoptée par Jouffrey (1977) et reprise par Ottensmeyer et coll. (1980 et 1981). La voie suivie par le groupe du Fritz Haber Institute à Berlin est d'éliminer l'étape de l'enregistrement photographique au moyen d'un système d'enregistrement électronique en ligne à fort DQE ("detection quantum efficiency")- voir par exemple Hermann et coll. (1978) et Rust et Krahl (1982).

Les principales applications concernent la cartographie de la distribution du phosphore dans des macromolécules biologiques - travail d'Ottensmeyer et coll. à Toronto. Les performances qu'ils

annoncent sont spectaculaires, mais nous avons déjà souligné les insuffisances des méthodes de traitement qu'ils utilisent.

b) Digitalisation en ligne d'images filtrées en STEM.

Ce type d'instrument se prête bien plus aisément aux divers types de manipulations du signal que nous avons proposées. Il suffit de disposer d'un générateur digitalisé de balayage qui explore une trame d'éléments d'image sur l'échantillon, d'un spectromètre magnétique tel que nous l'avons conçu et décrit dans le chapitre II de ce mémoire et d'un système de comptage des impulsions associé au détecteur.

Un tel ensemble permet donc de traiter enfin complètement le problème de la cartographie chimique en spectroscopie des pertes d'énergie. Cependant, il faut ajouter à ce point quelques éléments historiques. L'idée originale a été publiée en 1978, le STEM a été installé dans notre laboratoire en décembre 1980, le spectromètre a fonctionné de façon satisfaisante en juillet 1981, l'ordinateur a été couplé au microscope en mai 1982 et les premières images filtrées ont pu être traitées numériquement en août 1982. Dans l'intervalle, plusieurs auteurs, suivant nos propositions de 1978, ont progressé car ils disposaient alors de l'équipement nécessaire. Quelques résultats préliminaires ont ainsi été publiés dans le courant de l'année 1982 par Statham, par Butler, Watari et Higgs, par Rez et Ahn et par Oikawa, Sasaki, Matsuo et Kokubo. Il semble cependant que les clichés présentés dans leurs différentes contributions ne sont pas aussi satisfaisants que ceux qu'il a été possible d'acquérir au cours du dernier mois avec le système que nous décrivons maintenant.

III.2 CONCEPTION ET REALISATION DU SYSTEME D'ACQUISITION ET DE TRAITEMENT D'IMAGES FILTREES

Un système numérique d'acquisition des images a été réalisé parce qu'il offre un certain nombre d'avantages pour leur traitement :

. en ligne ou a posteriori suivant l'importance et la priorité des opérations en cours et la complexité des manipulations envisagées

. grande diversité du choix du pas d'échantillonnage (128 x 128 jusqu'à 1024 x 1024 pixels) en fonction des temps d'acquisition. Un problème général dans l'utilisation des ordinateurs pour acquérir le grand nombre d'éléments d'information qui constituent une image, réside dans la durée minimum sur un pixel, imposée par les temps propres des cycles machine et les temps d'exécution des différentes instructions. Ceci n'est pas un inconvénient dans le cas de l'utilisation des pertes d'énergie car c'est le taux d'arrivée du signal (1 kHz à 10 kHz) qui constitue la contrainte principale. La rapidité d'acquisition de l'ordinateur est dans ce cas largement suffisante ;

. souplesse dans le choix des calculs à effectuer sur les images enregistrées. En particulier, il est possible de comparer plusieurs traitements sur la même acquisition.

Dans ce contexte général, il est apparu nécessaire de doter le STEM d'un ordinateur destiné à l'acquisition et au traitement (en particulier mixage) des divers signaux qu'il délivre. Nous avons déjà mentionné quelques résultats numérisés en spectroscopie des pertes d'énergie : analyse quantitative des spectres, discutée au paragraphe III.1.2 par exemple. Une infrastructure relativement ancienne (Trebbia, Ballongue et Colliex (1977)) avait été transposée au moment de l'arrivée du STEM pour l'acquisition et le traitement de spectres, ou de profils suivant une ligne (distribution de coups sur 1024 canaux). Il s'agit d'un modèle Tracor Northern TN11 élaboré autour d'un mini-ordinateur Digital PDP 11-05. Mais sa mémoire centrale réduite (48 Koctets) et sa capacité de stockage limitée aux disques souples de 250 Koctets constituent des obstacles infranchissables au moment d'aborder le problème des images filtrées. En effet, une simple image de dimensions réduites (128 x 128 pixels)

sur 3 niveaux d'énergie nécessite une place de 96 Koctets. L'étape indispensable résidait donc dans l'acquisition d'un ordinateur de plus grandes performances : PDP 11-34 (mémoire centrale de 256 Koctets) et de deux unités de disques durs de 5 Moctets chacune.

III.2.1 Schéma général (figure 36)

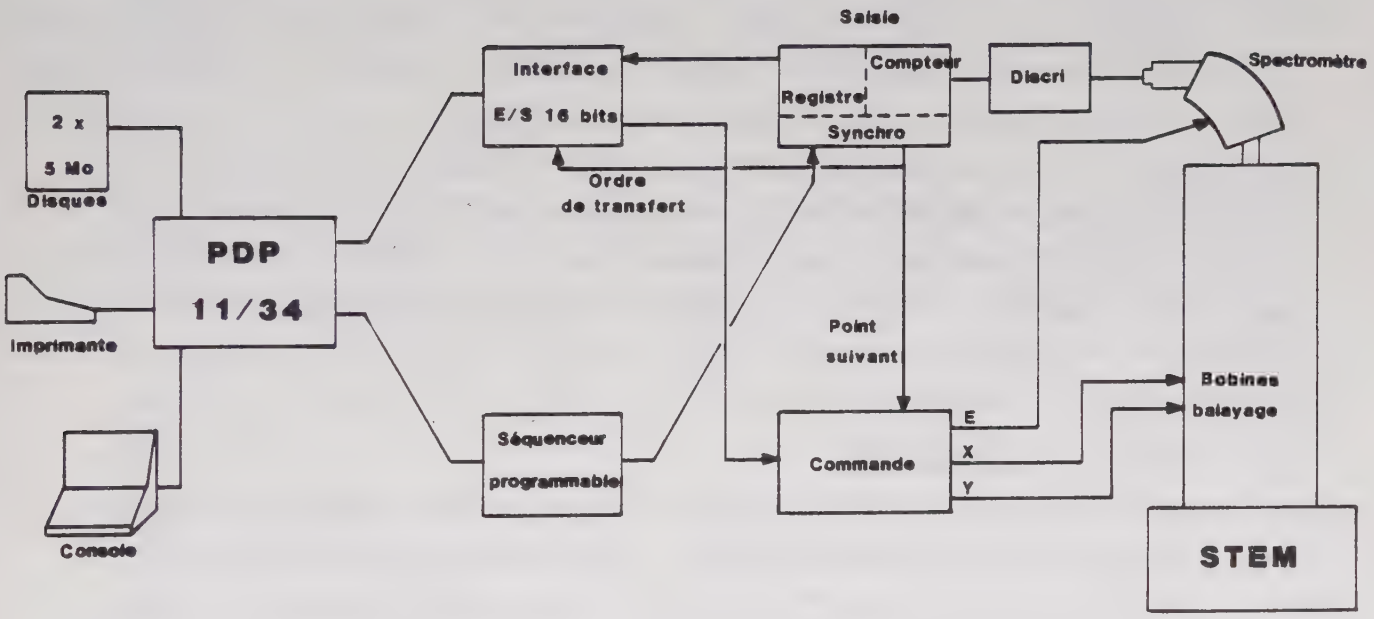


Figure 36

Figure 36

L'élément informatique primordial est l'ordinateur, constitué essentiellement d'une unité logique et arithmétique (CPU) et d'une mémoire centrale (RAM) ; il est couplé à ses périphériques par l'intermédiaire d'un unibus qui assure la circulation des données. Nous disposons actuellement d'une imprimante (LA 330), d'une console interactive avec écran graphique (VT 125) et de deux unités de disques

durs pour le stockage des données et du logiciel. L'unibus assure aussi la conversation avec les interfaces 16 bits entrée sortie programmables ainsi qu'avec un séquenceur également programmable, le tout permettant de relier l'ordinateur avec le microscope.
M. Tencé, travaillant dans notre groupe, a réalisé les deux circuits électroniques qui constituent l'unité de commande du microscope, et l'unité de saisiedes données venant des détecteurs. Le rôle de l'horloge est de synchroniser le balayage et l'acquisition. A cette fin elle définit le temps d'acquisition pour un pixel et pour un règlage d'un spectromètre, l'unité de commande pilote alors le courant dans les bobines déflectrices, définissant ainsi la position de la sonde et le courant dans l'enroulement principal du spectromètre La carte de saisie assure la numérisation du signal, en comptant pendant le temps défini par l'horloge le nombre de coups issu du photomultiplicateur. La vitesse maximum de transfert des données au niveau des interfaces 16 bits parallèles est de 50 000 mots par seconde (100 K.octets). Les données sont transférées sur le disque par paquet de 512 octets, la mémoire centrale jouant le rôle de tampon.

III.2.2 Interfaces

L'interface a été conçue de façon à laisser de nombreux paramètres accessibles par programmation. Le séquenceur permet de fixer :

. le temps d'attente nécessaire à l'établissement du courant dans les bobines déflectrices en X et Y entre 1 µS et 1 S (actuellement 4 µS) ;

. le temps de comptage entre 1 µS et 64 000 S (pratiquement 10 à 50 mS pour la plupart des situations rencontrées en spectrométrie de pertes d'énergie).

Au niveau de la plaquette de commande on détermine :

. la valeur de l'énergie. Deux possibilités correspondent au mode image (une à six valeurs différentes) et au mode spectre (où l'énergie varie régulièrement sur 4096 niveaux) ;

. le nombre de points en X et en Y qui peut varier entre 1 et 1024 ; le pas d'incrémentation ainsi que les valeurs initiales et finales en X et en Y sont définies par programmation, permettant

le balayage sur une zone réduite de l'image (effet Zoom). On peut rapporter ces valeurs au niveau de l'échantillon en tenant compte du grandissement affiché sur le microscope et du pas des incréments en X et Y.

Par exemple, à un grandissement de 1 million, l'échelle des points 1 à 1024 correspond à une longueur de 1200 Å. Si l'on veut réaliser sur cette zone une image 128 par 128 il faut choisir un incrément de 8 correspondant à un écart d'environ 10 Å entre les pixels. Cette valeur est à comparer avec la taille de la sonde qui, rappelons-le, est de l'ordre de 7 à 8 Å pour le diaphragme objectif de 50 µ et 15 à 20 Å pour le diaphragme objectif de 100 µ.

III.2.3 Logiciel

Le logiciel fonctionne sous un moniteur DEC multitache RSX.11.M qui permet simultanément d'acquérir des données, d'en traiter d'autres précédemment enregistrées, ou d'élaborer de nouveaux programmes. La priorité la plus élevée est cependant réservée aux taches en temps réel. Les principaux programmes élaborés à ce jour sont les suivants :

DEF est un programme qui fixe les paramètres d'acquisition. Toutes les images sont enregistrées sous un nom et sous un certain type défini dans un compte spécial. Par exemple LYSOFER IMG correspond à la recherche du fer dans un lysosome. Le fichier IMG contient les acquisitions pour trois fenêtres d'énergies 15 eV autour de 559, 678 et 708 eV. Il existe aussi LYSOFER.FLT auquel cas le fichier FLT définit l'image traitée par le programme FIL. Le listing ci-dessous montre les paramètres concernés par DEF :

```
Nom de l'image : LYSOFER
Nombre de points par ligne : 128
Nombre de lignes par image : 128
Voulez-vous la loupe ? Non
Nombre de niveaux d'énergie dans l'image : 3
C1 = 670
C2 = 790
C3 = 820
Canal d'énergie 0 eV : 109
```

Valeur en énergie d'un canal : 0.996 eV
Largeur de la fente : 15.0 eV
Temps de comptage par pixel : 15 ms.

IMA permet le lancement de l'acquisition ; il est possible de réaliser plusieurs enregistrements sans changer les paramètres de DEF.

VIS constitue l'accès à la visualisation de tous les fichiers image sur le terminal graphique (avec seulement 4 niveaux de gris dans l'état actuel du système).

PHO restitue les images sur un des écrans de visualisation du STEM permettant ainsi l'enregistrement photographique des images digitalisées avec cette fois 4096 niveaux de gris.

FIL est le programme de calcul qui restitue une image proportionnelle au signal caractéristique de l'élément recherche. On calcule successivement pour chaque pixel :

$$R = \frac{\text{Log } I_1/I_2}{\text{Log } E_2/E_1}$$

$$A = I_1 E_1^R$$

$$S = I_3 - A E_3^{-R}$$

HIS et MOY permettent de visualiser l'histogramme des intensités dans une image, de calculer la valeur moyenne et celle des extrêmes. Actuellement d'autres programmes sont en cours de développement pour étudier les distributions des valeurs calculées de R et de A pour tous les points d'une image.

Enfin, ceci ne constitue qu'une première étape dans l'élaboration du logiciel, qui sera appelé à évoluer et à se perfectionner au fur et à mesure de son utilisation.

III.3 QUELQUES RESULTATS

Les premiers exemples d'application de cet ensemble informatique à des fins d'analyse chimique sont présentés dans les planches suivantes V à X.

III.3.1 Echantillon de moelle osseuse.

Le matériau et les résultats d'une analyse ponctuelle ont été décrits dans les paragraphes III.1.1 et III.1.2. Il s'agit maintenant de visualiser sur une large surface de l'échantillon la distribution des différents éléments détectés dans les spectres, à savoir le carbone, l'azote, l'oxygène et le fer. Une telle application biologique n'a jamais été réalisée à ce jour et il est important de connaître la répartition chimique de ces éléments. Cette étude présente en outre l'intérêt d'améliorer notre compréhension de l'origine du contraste dans des sections incluses, contraste souvent dû à une imprégnation par des atomes lourds dont la signification biochimique n'est pas clairement établie. Une autre approche a été suivie également dans notre laboratoire par Carlemalm et coll. (1982) qui ont développé une méthode de contraste de numéro atomique, dont l'un des premiers succès a été de visualiser des protéines trans-membranaires.

L'échantillon étudié ici est une section de moelle osseuse de rat qui contient de nombreux ilots sidéroblastiques, sièges du recyclage du fer dans la maturation des globules rouges. La zone analysée (V.1) montre une partie d'un tel ilot avec un grand macrophage central possédant de nombreuses vacuoles et entouré d'érythrocytes . Une zone réduite (V.2) a été l'objet d'enregistrement d'images filtrées. Ces deux premières images (V.1 et 2) ont été réalisées avec le détecteur de fond noir annulaire et par conséquent les zones les plus claires y sont les zones les plus denses.

a) Distribution du carbone (Planche V).

Il constitue l'élément majoritaire de la préparation étudiée, présent aussi bien dans le matériau biologique que dans la résine d'inclusion (zone la plus sombre dans les images). En outre, on distingue au centre de la plage observée un rectangle caractéris-

tique de contamination dû à une observation prolongée à plus fort grandissement. Les images I_1, I_2, I_3 ont été enregistrées avec les trois énergies $E_1 = 195 \pm 7$ eV, $E_2 = 256 \pm 7$ eV avant le seuil K du carbone et $E_3 = 297 \pm 7$ eV après ce dernier. Rappelons que l'acquisition s'effectue ligne par ligne, chaque ligne étant balayée successivement avec les trois fenêtres d'énergie définies ci-dessus. Cette méthode permet de réduire les effets éventuels de dérive ou de modification de l'échantillon pendant l'acquisition. Chaque point image requiert 15 ms d'acquisition pour une énergie donnée. Le temps d'établissement du courant nécessaire au changement d'énergie s'élevant à 100 ms, il n'est pas possible d'envisager un changement d'énergie pour chaque point image. La durée totale de l'acquisition de cette famille de trois images 128 x 128 s'élève donc à 12 minutes. Au grandissement utilisé et dans ces conditions, le pas d'échantillonnage est de 200 Å, ce qui est un ordre de grandeur supérieur à la taille de la sonde : il s'agit de conditions de sous-échantillonnage. Le dernier cliché présente l'image caractéristique du carbone après exécution du programme FIL. Il montre une distribution relativement homogène du carbone, les vacuoles sont peu visibles en comparaison des images non traitées, la contamination apparaît en sur-intensité et la résine est appauvrie en carbone par rapport à la matrice biologique.

Une information plus quantitative peut être obtenue à partir de l'examen des histogrammes correspondants, présentés dans la planche IX, 1 et 2. En ordonnées, on porte le nombre de pixels correspondant à l'intensité définie en nombre de coups sur l'axe des abscisses. Ce cas est particulièrement clair à comprendre. Il n'est pas possible de séparer pour l'instant les intensités des trois images filtrées enregistrées au cours d'une seule acquisition. Mais dans le cas du carbone leur contribution respective se manifeste par trois pics très distincts qu'il est possible d'attribuer aux énergies correspondantes. Dans l'histogramme de l'image caractéristique du carbone, il existe un pic principal centré vers l'intensité 850 coups (correspondant à la matière biologique) et une faible structure vers 450 coups due vraisemblablement aux points image dans la résine.

b) Distribution de l'azote (Planche VI).

L'azote est d'un intérêt primordial en biologie puisqu'il est possible d'espérer réaliser la carte des protéines par son intermédiaire. Deux des trois images enregistrées correspondant aux pertes d'énergie 359 et 414 eV de part et d'autre du seuil sont présentées, ainsi que l'image caractéristique de l'azote après traitement. Le carré de contamination est absent, car ces images ont été prises chronologiquement avant celles du carbone et de l'examen à fort grandissement qui en est à l'origine. Signalons simplement que dans ces conditions expérimentales l'intensité moyenne par pixel dans I_1 est de 549 coups, dans I_2 de 411 coups et pour I_3 de 366 coups.

L'image caractéristique de l'azote montre clairement un contraste positif au niveau des vacuoles à l'intérieur du macrophage. Une comparaison plus approfondie du cliché de fond noir annulaire (V.2) et de l'image d'azote révèle quelques modifications au niveau de la structure fine à l'intérieur de ces vacuoles (renforcement sur le pourtour, dissymétrie..). Ceci ne constitue qu'un premier exemple mais il est très encourageant, malgré un échantillonnage relativement peu adapté.

c) Distribution de l'oxygène (Planche VI).

L'oxygène entre également dans la constitution du matériel biologique ; sa spécificité plus réduite que celle de l'azote pourrait cependant être renforcée au niveau des glucides. Malheureusement il est également présent dans la résine d'inclusion. Les images à 431 et 535 eV sont deux des images filtrées I_1 et I_3 qui ont été utilisées pour calculer l'image caractéristique de l'oxygène. Le contraste dans l'image résultante est relativement modéré ce qui suggère une présence assez uniforme de l'oxygène à travers l'échantillon. Cependant, de très faibles fluctuations sont détectables au voisinage de certaines vacuoles,qui semblent différentes de celles observées sur le cliché azote. Ceci reste à confirmer. Les histogrammes correspondant à cette série d'images filtrées et caractéristiques de l'oxygène sont présentés sur la planche IX.

d) Test de validité de la méthode (Planche VII).

Afin de vérifier la validité de la méthode, nous avons entrepris de l'appliquer en choisissant trois fenêtres d'énergie disposées de telle façon qu'elles n'encadrent pas de seuil caractéristique. C'est ce que nous appelons l'image "fantôme". Les résultats sont présentés dans la planche VII qui contient l'image en fond noir annulaire et les trois images filtrées avec différentes énergies : toutes ces micrographies sont caractérisées par des fluctuations importantes de contraste en relation avec des structures spécifiques de l'échantillon (globules rouges, noyaux, vacuoles, carrés de contamination). Sur l'image résultante, aucune information structurale ne semble émerger par rapport à une distribution relativement uniforme de bruit.

e) Ségrégation du fer dans une vacuole (Planche VIII).

Les micrographies VIII 1 et 2 montrent à faible et à fort grandissement une vacuole située à la périphérie d'un macrophage. L'examen détaillé en fond noir annulaire révèle des zones plus denses sur la périphérie et des grains de plus petite taille mais de fort contraste répartis de façon à peu près homogène sur toute sa surface. La distance minimale entre deux de ces petites particules est de l'ordre de 40 à 50 Å. Leur nature chimique est confirmée sans ambiguïté par l'enregistrement d'images filtrées de part et d'autre du seuil du fer à 703 eV (I_1 à E_1 = 559 eV, I_2 à E_2 = 678 eV et I_3 à E_3 = 708 eV). Le traitement mathématique fournit l'image caractéristique L_{2-3} du fer, sur laquelle ces petits agrégats sont seuls visibles. La résolution y est équivalente à celle du fond noir annulaire, le pas d'échantillonnage ayant été choisi égal à 50 Å. Il s'agit d'une première preuve directe du contenu en fer de ces agrégats : il s'agit vraisemblablement de molécules isolées de ferritine (taille moyenne de 50 Å) réparties à l'intérieur d'un sidérosome. Les histogrammes correspondant à ces images sont présentés au bas de la planche IX.

III.3.2 Etude d'un échantillon géologique. Ségrégation de l'argent dans une matrice d'olivine.

Nous présentons cet exemple d'un échantillon géologique pour terminer ce travail car il constitue chronologiquement le premier enregistrement d'images filtrées, réalisé avec notre dispositif expérimental. En outre, il est intéressant à double titre : le choix du seuil étudié, le seuil M_{4-5} de l'argent qui est, comme nous l'avons déjà rappelé, un seuil retardé à 365 eV, de telle sorte que le spectre associé présente davantage une rupture de pente qu'un seuil bien marqué (figure 37).

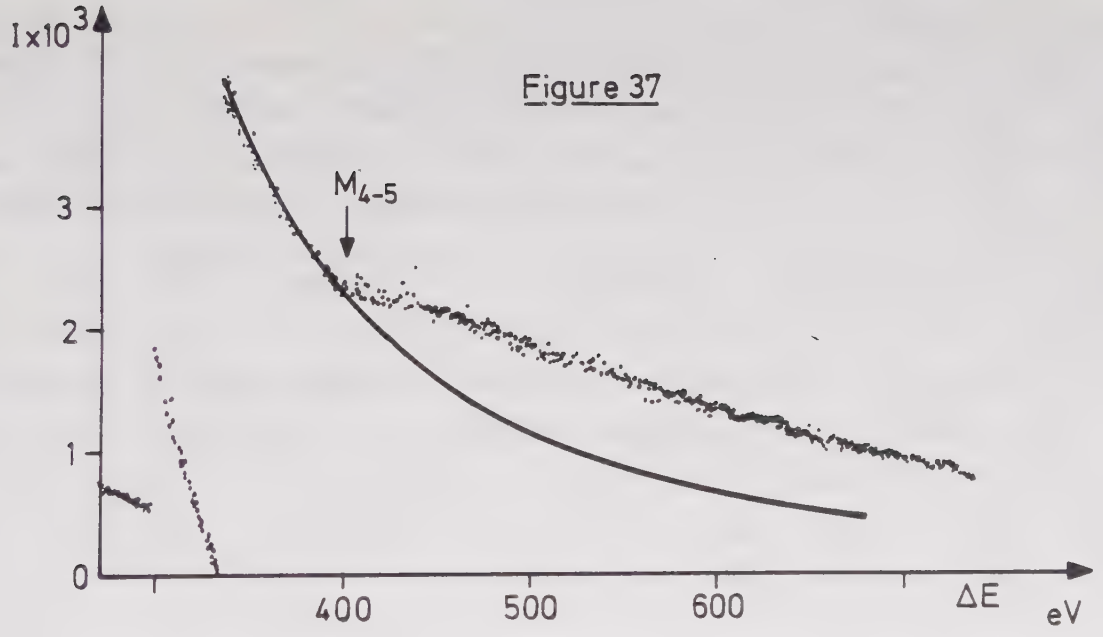


Figure 37

L'autre aspect très particulier réside dans les inversions de contraste rencontrées au cours du traitement.

L'échantillon est une lame mince d'olivine (silicate de magnésium) qui a subi divers traitements à haute pression et haute température pour simuler les conditions du manteau terrestre. Il nous a été apporté par P. Vaughan de l'université de Californie que nous remercions ici. A un moment donné de ces cycles déformation-température-pression, le spécimen a été placé dans un tube en platine en présence d'oxalate d'argent destiné à être dissocié ultérieurement en Ag et CO_2. C'est la raison pour laquelle il a été possible de détecter quelques ilots à forte concentration d'argent dans des zones bien définies de l'échantillon aminci. Les résultats sont présentés dans les micrographies de la planche X enregistrés directement à fort grandissement (x 500 000) : le pas d'échantillonnage de ces images est 20 Å, qui est équivalent à la taille de la sonde utilisée. Les images filtrées inélastiquement présentent un renversement de contraste par rapport à l'image en fond noir annulaire (les globules sont plus sombres que la matrice). Ceci est vrai aussi bien avant le seuil (à 281 eV et 354 eV) qu'après le seuil caractéristique. Cette situation est relativement exceptionnelle par rapport à tous les cas que nous venons de décrire, concernant une coupe mince biologique. La différence entre les images avant et après le seuil n'est guère évidente sur ces photos, ainsi qu'on pourrait le prévoir à partir de la rupture de pente visible sur les spectres.

Une fois effectué le traitement mathématique de soustraction de fond continu, on obtient cependant une image caractéristique de l'argent qui est concentré principalement dans les grands globules de l'image et dans quelques-uns des plus petits amas dont la taille varie entre 30 et 100 Å.

III.3.3 Discussion générale

Nous ne disposons pas encore des éléments suffisants pour effectuer une discussion systématique des résultats enregistrés. Il nous semble cependant important de mentionner quelques aspects qui méritent commentaires.

a) Aspect quantitatif

L'extrapolation du fond continu a été effectuée à partir de la loi modèle $A.\Delta E^{-R}$. Ce choix constitue une approximation satisfaisante, même si on l'utilise pour un ajustement avec une courbe intégrée sur une fenêtre d'énergie Δ, bien plus faible que la perte d'énergie. Il a été montré par ailleurs qu'il existe des déviations entre le comportement du fond continu et la loi puissance lorsqu'on désire effectuer la comparaison sur de larges domaines de pertes d'énergie : ceci se traduit pratiquement par une variation continue de R qui croît régulièrement avec la perte d'énergie. Des valeurs typiques de ce comportement ont été présentées lors de l'analyse des spectres appelés "globule rouge" et "macrophage". C'est pourquoi une possibilité consiste à effectuer l'ajustement avec une courbe modèle plus appropriée mais dépendant de trois paramètres telle que :

$$A.e^{-R_1(\log.\Delta E)} . e^{-R_2(\log\Delta E)^2}$$

De toutes façons, cet effet ne doit être pris en considération que si les différentes fenêtres d'énergie sont centrées autour d'énergies E_1, E_2 et E_3 relativement éloignées. Ce n'est pas le cas dans les exemples présentés ci-dessus.

Nous nous sommes efforcés de montrer des cartes de distribution chimique réalisées à partir de valeurs numériques représentant le signal caractéristique. Celles-ci sont proportionnelles au nombre d'atomes de l'espèce en question dans le cas d'échantillons infiniment minces. En fait, à cause des diffusions multiples, élastiques aussi bien qu'inélastiques, nous avons montré au paragraphe III.1.2 que la quantitation des résultats doit s'effectuer en divisant le signal caractéristique par le signal basse énergie mesuré dans les mêmes conditions de fenêtre angulaire et énergétique. Soit donc :

$$N \alpha \frac{S(\alpha,\Delta)}{I_o(\alpha,\Delta)}$$

Nous avons négligé jusqu'à maintenant cette normalisation et il est certain que nous améliorerons l'aspect quantitatif de ces images filtrées en divisant l'image résultante, pixel par pixel, par une image élastique en champ clair. La difficulté réside cependant dans la grande disproportion entre l'intensité des signaux de pertes

profondes et ceux de l'image élastique, qui ne peuvent être enregistrés simultanément.

b) Précision de la mesure.

Il est intéressant d'effectuer un calcul approché de la précision de la mesure de S. L'incertitude a une double origine : elle provient du bruit statistique sur la mesure de I_3 et de l'erreur introduite par l'extrapolation du fond continu, défini par I_1 et I_2, sur l'estimation de B. A partir du modèle, on sait que :

$$I_1 = A.E_1^{-R} \quad \text{et} \quad I_2 = A.E_2^{-R}$$

d'où il résulte que :

$$R = \frac{\text{Log } (I_1/I_2)}{\text{Log } (E_2/E_1)}$$

Par conséquent :

$$\Delta R = \frac{1}{\text{Log}(E_2/E_1)} \left[\frac{\Delta I_1}{I_1} + \frac{\Delta I_2}{I_2}\right]$$

Ceci permet d'estimer la largeur naturelle de la distribution de R, à partir de considérations statistiques sur le procédé d'extrapolation. En introduisant quelques valeurs numériques relatives à un cas traité ci-dessus (recherche de l'oxygène dans le macrophage), on obtient $\Delta R = 0,8$. Cette largeur est à comparer avec celle de la distribution des valeurs de R calculées pour tous les points de l'image : l'histogramme correspondant est présenté dans la figure 38. On constate un élargissement $\Delta R = 1,8$ autour de la valeur moyenne $R_o = 3,7$, assez sensiblement supérieur à celui prévu à partir de simples considérations sur l'incertitude de la méthode.

Cette dispersion des valeurs de R révèle donc un effet physique évident et il est par conséquent tout à fait justifié de ne pas considérer R = cte sur toute l'étendue de l'image.

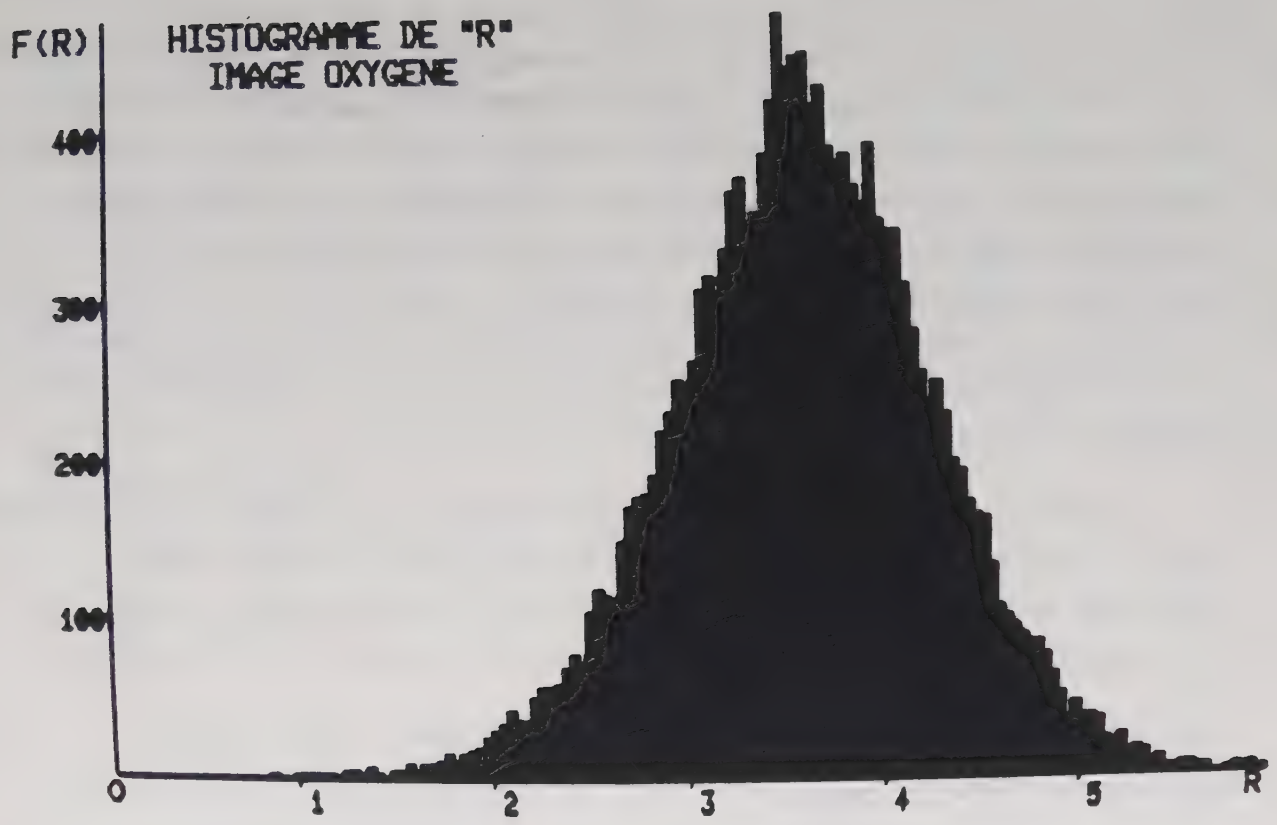


Figure 38

On développe ensuite le calcul :

$$B = A.E_3^{-R}$$

$$\frac{\Delta B}{B} = \frac{1}{\text{Log } E_2/E_1} \left[\frac{\Delta I_1}{I_1} \text{Log } \left(\frac{E_3}{E_2}\right) + \frac{\Delta I_2}{I_2} \text{Log } \left(\frac{E_3}{E_1}\right)\right]$$

$$S = I_3 - B$$

$$\Delta S = \Delta I_3 + \Delta B$$

et quelque soit i = 1,2,3 $\quad \Delta I_i = \sqrt{I_i}$

Le résultat peut s'exprimer en décomposant l'incertitude selon les deux contributions déjà mentionnées :

$$\Delta S = \sqrt{I_3} + \left(\frac{E_1}{E_3}\right)^R \left[\sqrt{I_1}\,\frac{\mathrm{Log}(E_3/E_2)}{\mathrm{Log}(E_2/E_1)} + \frac{I_1}{\sqrt{I_2}}\,\frac{\mathrm{Log}(E_3/E_1)}{\mathrm{Log}(E_2/E_1)}\right]$$

On ne peut guère influer sur $\sqrt{I_3}$ au moment du traitement des résultats. Par contre, on peut essayer de définir quelques tendances destinées à réduire la seconde contribution à ΔS par un choix astucieux de la position des fenêtres d'énergie. On se rend compte rapidement qu'il est important pour réduire ΔB de choisir un écart important entre E_1 et E_2, et un écart faible entre E_2 et E_3. Bien entendu, ce choix doit tenir compte de la nature du problème étudié, en fonction de l'énergie et de l'importance des différents seuils détectés dans le spectre.

Poursuivant l'illustration détaillée de l'exemple de l'oxygène dans la matrice de carbone (planche VII), on calcule pour

E_1 = 431 eV et I_1 = 370

E_2 = 500 eV et I_2 = 195

E_3 = 535 eV et I_3 = 130

ΔS = 11 + 22 = 33 coups.

Il faut comparer cette valeur à l'histogramme de l'image caractéristique de l'oxygène sur le macrophage (échelle décalée de 100 coups vers la droite pour visualiser l'ensemble des résultats positifs ou négatifs). La valeur moyenne du signal oxygène est de l'ordre de 14 coups/pixel. Par conséquent, cette situation est très proche de la limite de détection car pour la majorité des points images, la probabilité de présence de l'oxygène est de l'ordre de 50 %.

Si on utilise les même critères pour commenter l'histogramme des intensités dans l'image caractéristique du fer (là encore l'origine est décalée de 100 coups vers la droite), il est évident que la majorité des points images ne contiennent pas de fer - tous ceux qui appartiennent à la partie symétrique de la distribution. Par contre, il existe à droite une queue de faible intensité pour laquelle le nombre de coups significatifs du fer par pixel est supérieur à 50 : il s'agit là des points qui apparaissent nettement en blanc sur l'image caractéristique du fer dans la vacuole - planche VIII - (et histogramme dénommé lysosome sur la planche IX).

c) Variation du contraste détectable en fonction de la dose utilisée.

Considérons une approche simple pour déterminer les conditions expérimentales requises pour visualiser une variation de composition. Soit deux éléments adjacents d'image, de taille d^2 dont l'un des constitué par la matrice (carbone dans le cas d'un échantillon biologique) et le second contient une fraction x % d'un élément minoritaire(oxygène, azote ..). Au voisinage du seuil d'intérêt (O_K et N_K..) la matrice contribue au spectre par l'intermédiaire d'une section efficace atomique de fond continu σ_B, alors que l'élément est caractérisé par une section efficace σ_s. On peut dans une approximation très grossière, exprimer la différence de signal entre les deux pixels :

$$\Delta S = C = J\, d^2\, t\, x\, \rho\sigma_s$$

avec les notations habituelles (J = flux incident, t = épaisseur, ρ = densité de l'échantillon en atomes par unité de volume).

Ce contraste, pour être détecté, doit être supérieur à k fois le bruit statistique associé à l'intensité dans chaque pixel :

$$\Delta S > k \sqrt{J d^2\, t\, \rho\sigma_B}$$

où k ≃ 3 (critère de Rose). Il en résulte :

$$J\, d^2\, t\, x^2\, \rho > k^2\, \frac{\sigma_B}{\sigma_s^2}$$

Introduisons quelques grandeurs caractéristiques pour l'exemple de l'azote dans le carbone :

$t = 500$ Å

$\rho = 10^{23}$ atomes/cm^3

$\sigma_B = 6.10^{-22}$ cm^2 (fenêtre de 15 eV sur la partie décroissante du signal du carbone autour de 400 eV)

$\sigma_s = 8.10^{-22}$ cm^2 (fenêtre de 15 eV près du seuil de l'azote à 400 eV).

Il existe donc une dose minimum pour détecter une concentration x de l'élément recherché, dans un détail de taille d^2. Les résultats de ce calcul simple sont montrés sur la figure 39.

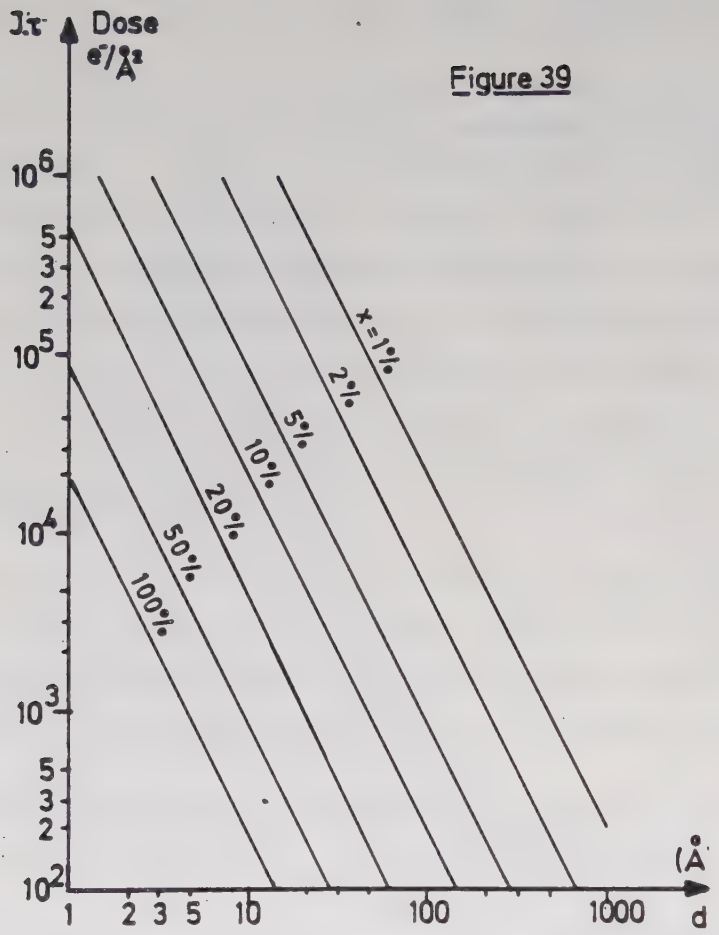


Figure 39

Figure 39

On trouve par exemple que pour détecter un détail de 20 Å contenant 10 % d'azote dans une section de carbone de 500 Å d'épaisseur, il est nécessaire d'utiliser une dose primaire de 5×10^3 $e^-/Å^2$. Des calculs semblables ont été effectués récemment par Krahl (1982).

Ces chiffres sont à rapprocher des conditions expérimentales dans lesquelles ont été enregistrées les images de la planche VI. En effet une sonde de 7.10^{-10} A dans une sonde de 20 Å correspond à un flux de 10^7 $e^-/Å^2/s$. La détection de 10 % d'azote dans un pixel de 20 x 20 Å pourrait être effectuée en 500 µs. En fait, les résultats expérimentaux peuvent s'interpréter si on estime la concentration moyenne de l'azote dans la zone analysée à partir de :

$$\frac{N_{azote}}{N_{carbone}} = \frac{S_{azote}}{S_{carbone}} \times \frac{\sigma_{carbone}}{\sigma_{azote}}$$

On trouve à partir des chiffres du paragraphe III.1.2 que la concentration moyenne d'azote est de l'ordre de 6 %. Une fluctuation détectable de cette concentration entre 6 et 4 %, équivalente grossièrement à une concentration de 2 %, nécessite une dose 25 fois supérieure et un temps par pixel de 12,5 ms, tout à fait compatible avec la valeur de 15 ms utilisée expérimentalement.

Toutes ces considérations quantitatives nous permettent donc de cerner clairement les possibilités et les limites de la cartographie chimique par spectroscopie de pertes d'énergie dans l'environnement expérimental actuel.

C H A P I T R E IV

CONCLUSION ET PERSPECTIVES

Ce travail concernait l'amélioration des performances de la spectroscopie des pertes d'énergie associée à un STEM. Nous avons montré qu'un secteur magnétique corrigé des aberrations du second ordre et couplé correctement à l'optique du microscope STEM possède une grande efficacité de détection pour les électrons ayant subi une perte d'énergie caractéristique. Par conséquent, il permet d'entreprendre l'étude de problèmes très variés de caractérisation chimique avec une excellente résolution spatiale et une très bonne résolution énergétique. Un tel système expérimental ouvre de nouveaux domaines d'application, comme l'étude des structures fines des seuils d'excitation ou la localisation des processus inélastiques.

Mais ce qui nous a intéressé dans un premier temps a été le développement de la spectroscopie des pertes d'énergie comme méthode d'analyse chimique de nanovolumes. Les résultats présentés ici confirment la validité de notre démarche pour réaliser des cartes de distribution des différents éléments sur une zone étendue de l'échantillon, permettant de visualiser des fluctuations de concentration de l'ordre de 1 à 2 % avec une résolution typique de 20 Å. Ils appellent cependant un certain nombre de développements à réaliser au fur et à mesure de l'utilisation pratique de la méthode. Ces considérations sur les modifications souhaitables dans l'avenir, concernent :

a) L'instrumentation.

La démarche suivie dans ce travail constitue une première amélioration au niveau de l'efficacité de l'utilisation des spectres de pertes d'énergie. L'acquisition d'un spectre est séquentielle, on modifie régulièrement l'excitation du spectromètre et on mesure le signal correspondant à travers une fente étroite. A un instant donné,

on ne recueille donc qu'une fraction 1/N de l'information, où N désigne le nombre de canaux sur lequel on acquiert le spectre. Dans la méthode de cartographie décrite ici, après un rapide calibrage du spectre, on compte les impulsions, pour chaque point image, successivement dans trois fenêtres. L'efficacité de collection est alors de 1/n où n est le nombre de fenêtres. L'étape suivante consistera donc à modifier le système de détection après le spectromètre en utilisant un multidétecteur, du type barrette de photodiodes. Il est possible d'imaginer une disposition dans laquelle une fente étroite sert à mesurer le pic élastique pendant que l'enregistrement simultané des signaux inélastiques utiles s'effectue par lecture des canaux concernés de la barrette. Nous disposerions alors en un temps simple d'acquisition par pixel, des quatre informations indispensables (I_o, I_1, I_2 et I_3) pour quantifier la mesure du nombre d'atomes d'un espèce donnée à l'intérieur du volume concerné.

b) L'équipement informatique.

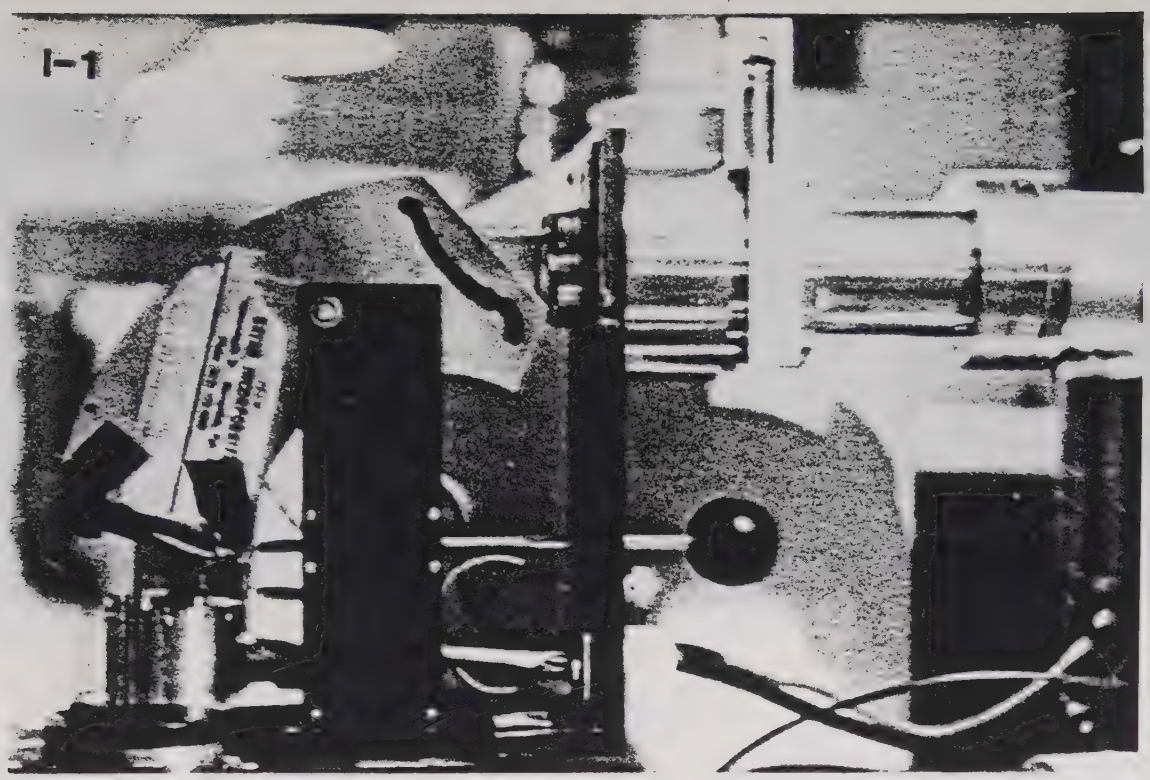
Nos moyens actuels de traitement numérique sont limités à plusieurs niveaux : capacité réduite de stockage d'images, insuffisance de la console de visualisation interactive des résultats des traitements, faible rapidité d'exécution des calculs... Ces considérations ont été, parmi d'autres, à l'origine d'un projet plus ambitieux d'acquisition et de traitement des images en STEM, qui concerne tous les signaux accessibles dans la configuration de ce microscope, afin de rendre son utilisation réellement quantitative.

c) Les programmes de traitement des résultats.

Cette démarche a déjà commencé dans la configuration actuelle. Il s'agit d'améliorer la précision de la mesure en fonction des aspects mentionnés au cours de la discussion finale ci-dessus pour le choix du modèle de fond continu et la détermination de ses paramètres caractéristiques.

Enfin, le moment est venu d'utiliser cette technique afin de résoudre des problèmes variés d'intérêt biologique ou géologique. Ceci permettra d'affiner notre connaissance de ses possibilités limites en fonction de la dose d'électrons tolérée sans introduire des modifications notables de la composition chimique de l'échantillon.

Planche I



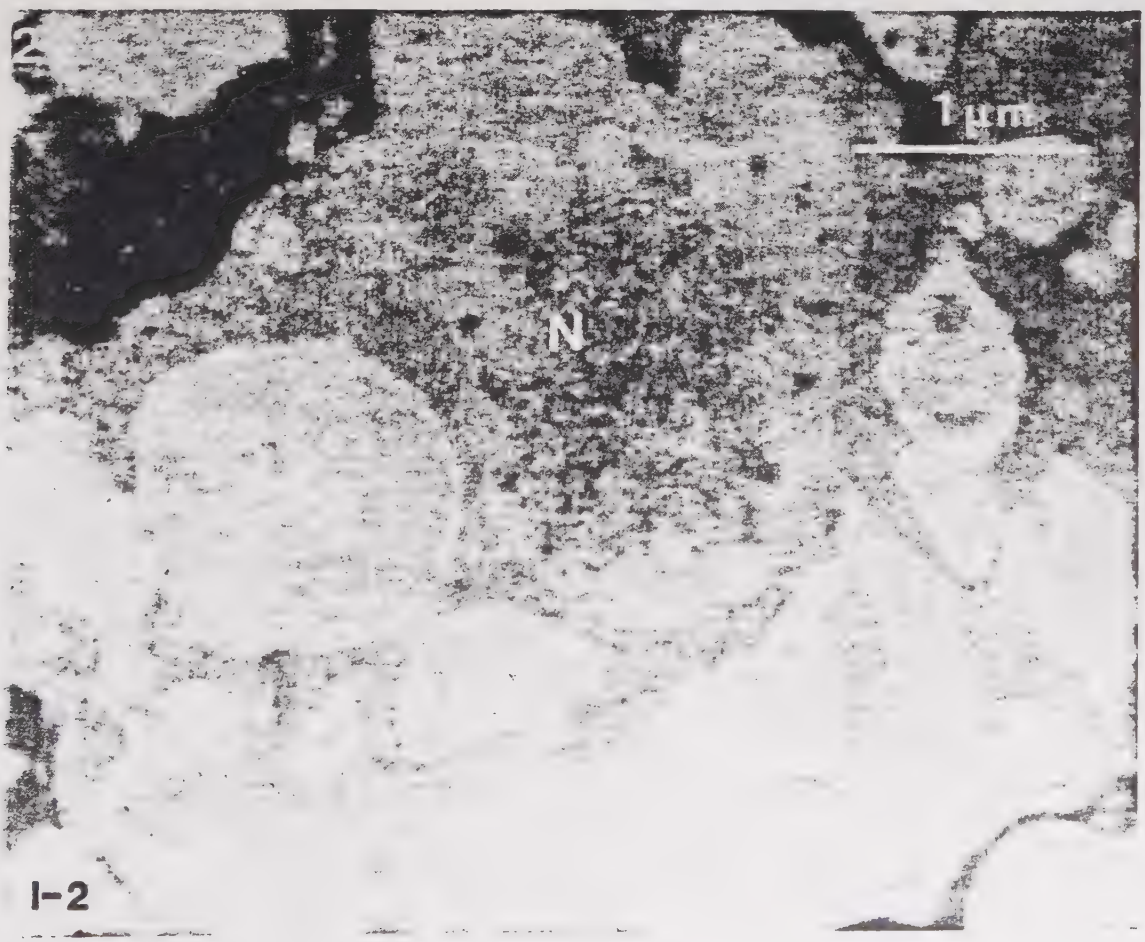
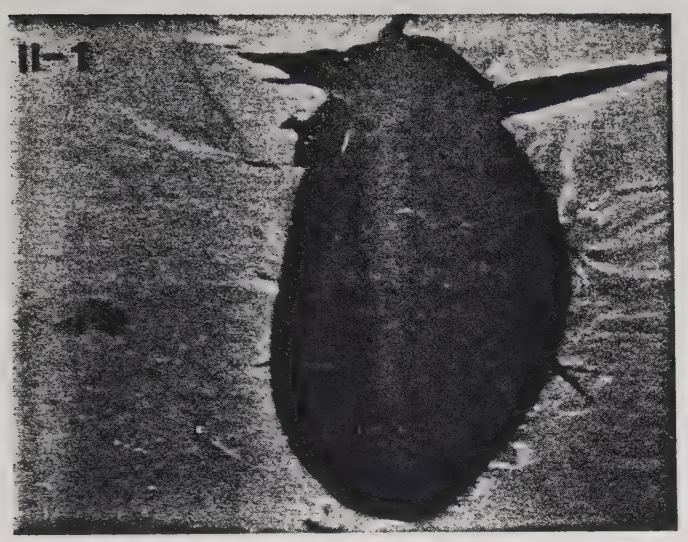


Planche II

II-1



II-2

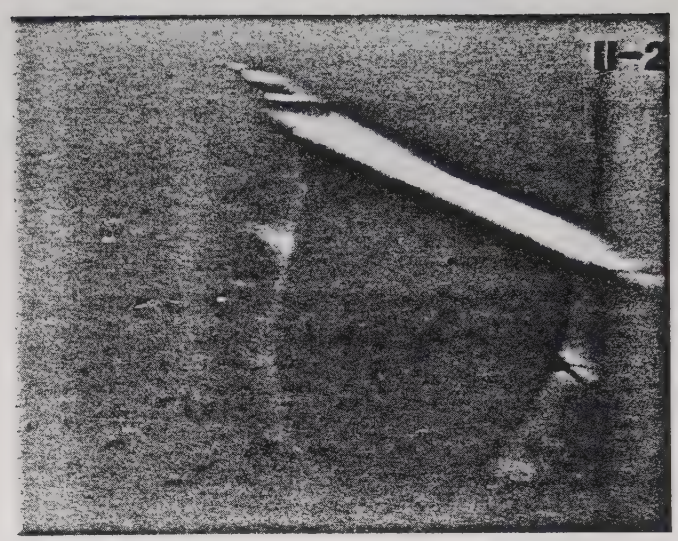
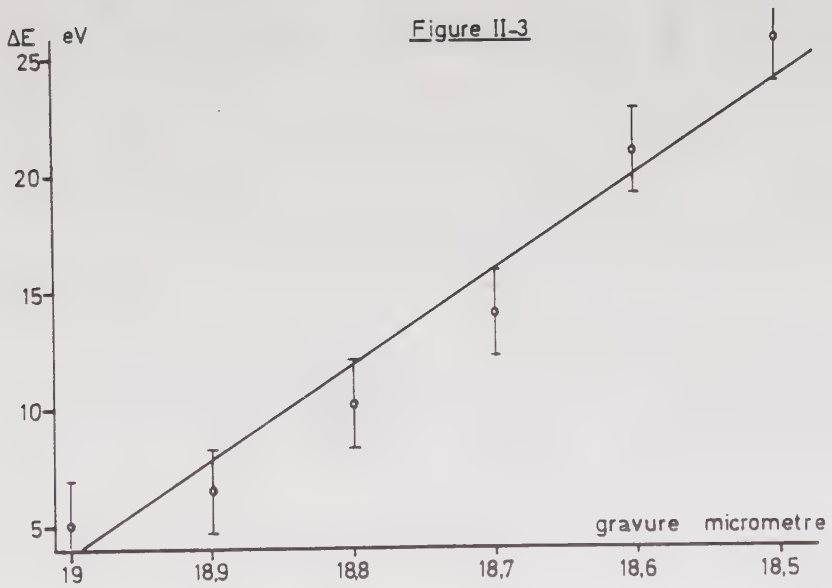


Figure II-3

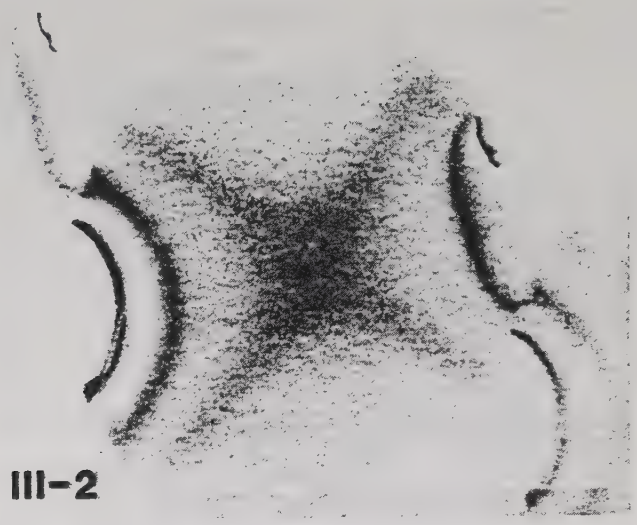


II-4

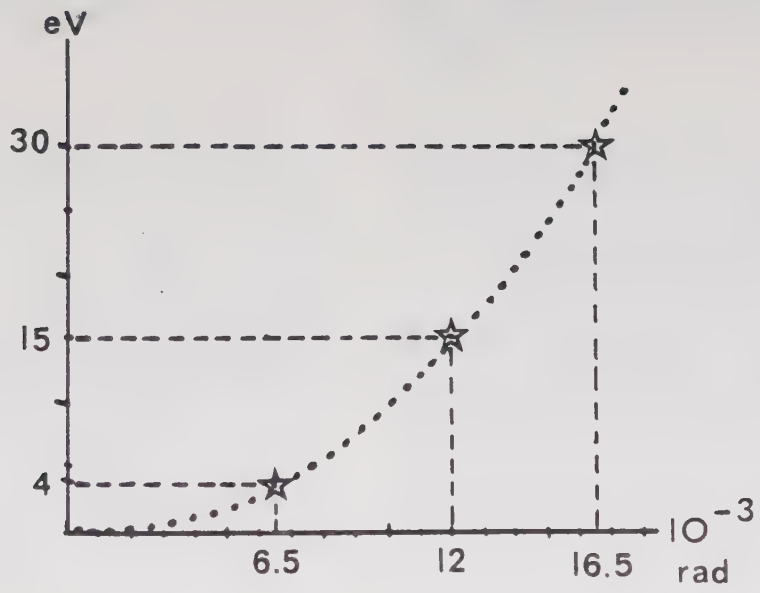
II-5

Planche III

III-1

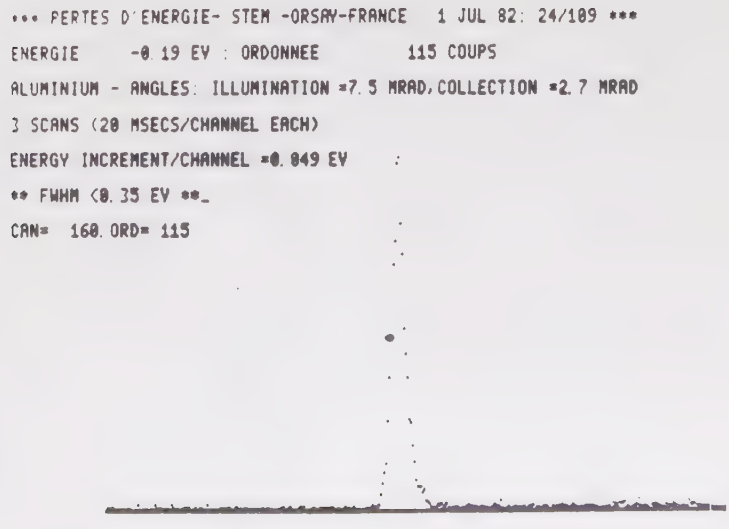


III-2



III-3

III-4



III-5

Planche IV

*** PERTES D'ENERGIE- STEM -ORSAY-FRANCE : 5 OCT 82: 4/112 ***
ENERGIE 178.83 EV : ORDONNEE 68 COUPS
RESOLUTION ENERGETIQUE SPECTRO GATAN, ALPHA = 3 MRAD_
CAN= 464. ORD= 146

IV-1

*** PERTES D'ENERGIE- STEM -ORSAY-FRANCE : 5 OCT 82: 2/112 ***
ENERGIE 0.00 EV : ORDONNEE 64865 COUPS
RESOLUTION ENERGETIQUE SPECTRO GATAN, ALPHA = 7.5 MRAD _
CAN= 169. ORD= 64865

IV-2

*** PERTES D'ENERGIE- STEM -ORSAY-FRANCE : 5 OCT 82: 1/112 ***
ENERGIE 0.00 EV : ORDONNEE 87300 COUPS
RESOLUTION ENERGETIQUE SPECTRO GATAN, ALPHA = 15 MRAD_
CAN= 153. ORD= 87300

IV-3

*** PERTES D'ENERGIE- STEM -ORSAY-FRANCE : 5 OCT 82: 3/112 ***
ENERGIE 0.00 EV : ORDONNEE 81119 COUPS
RESOLUTION ENERGETIQUE SPECTRO GATAN, ALPHA = 22.5 MRAD_
[12]L1024CX 0.5/10
CAN= 154. ORD= 81119

IV-4

Figure IV-5

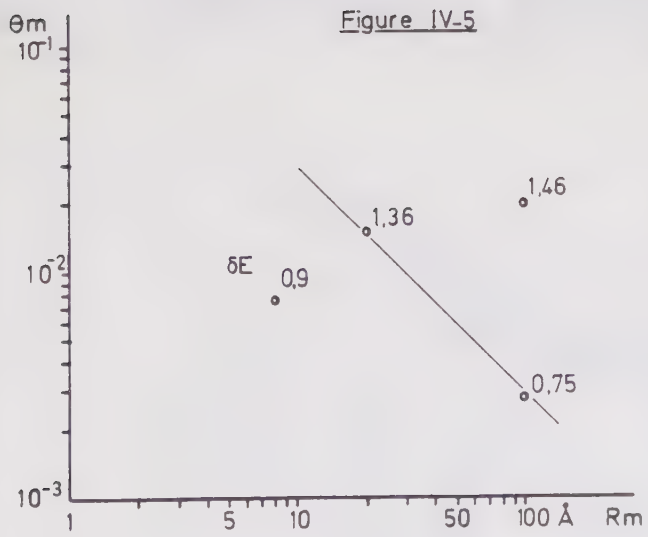


Figure IV-6

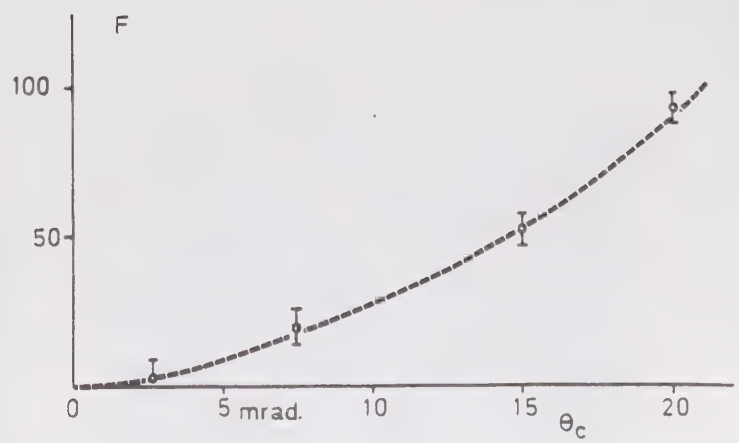
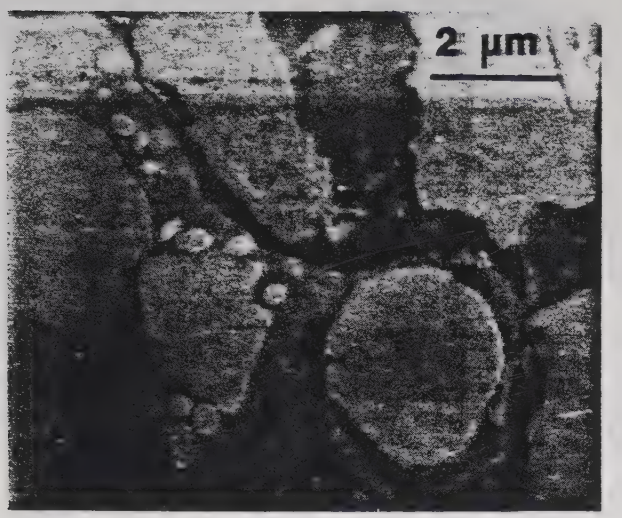
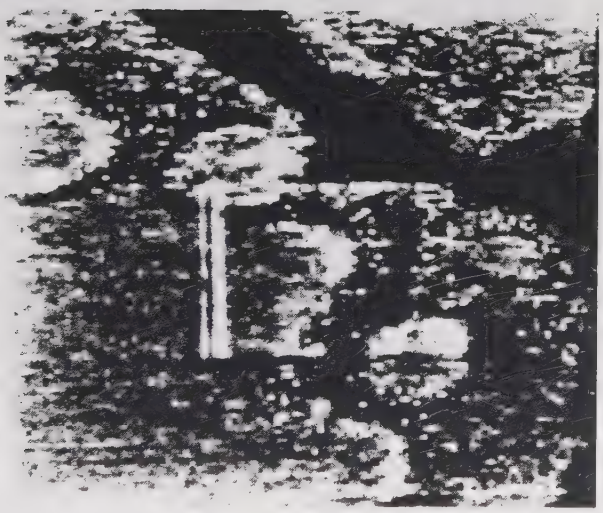


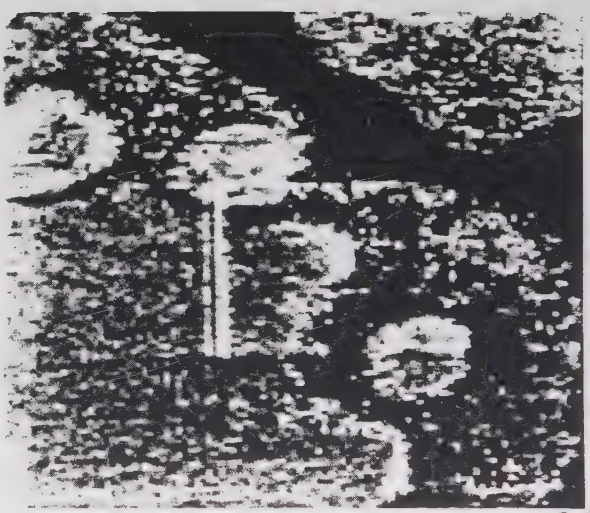
Planche V

Carbone



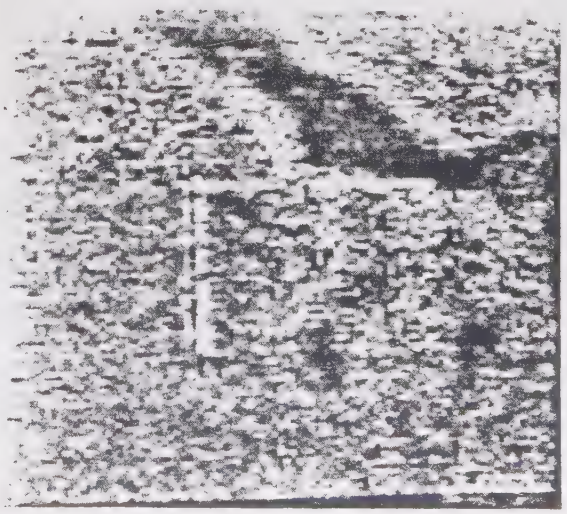


195 eV



256 eV

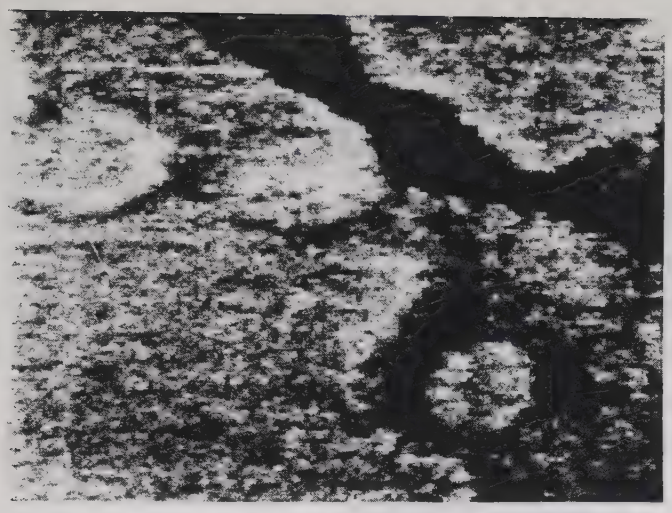
97 eV



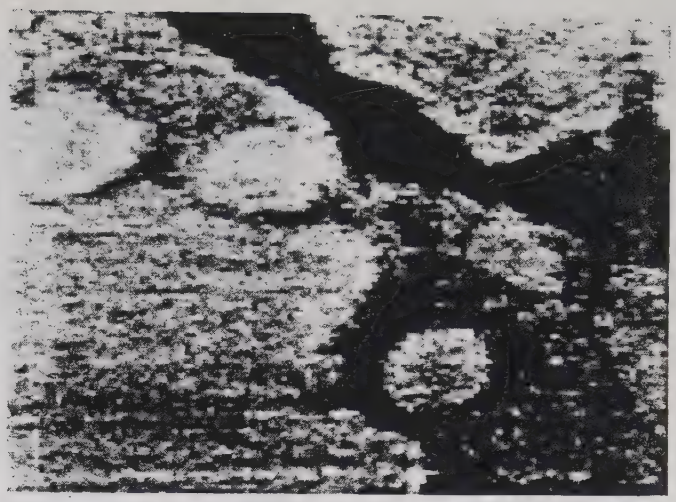
C_k

Planche VI

Azote **Oxygène**

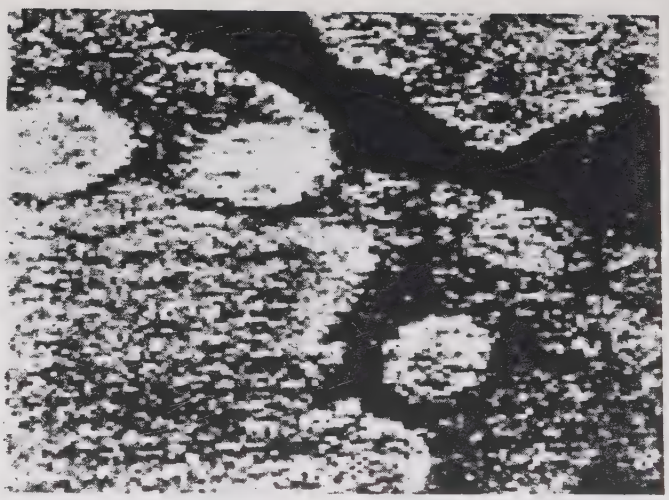


359 eV

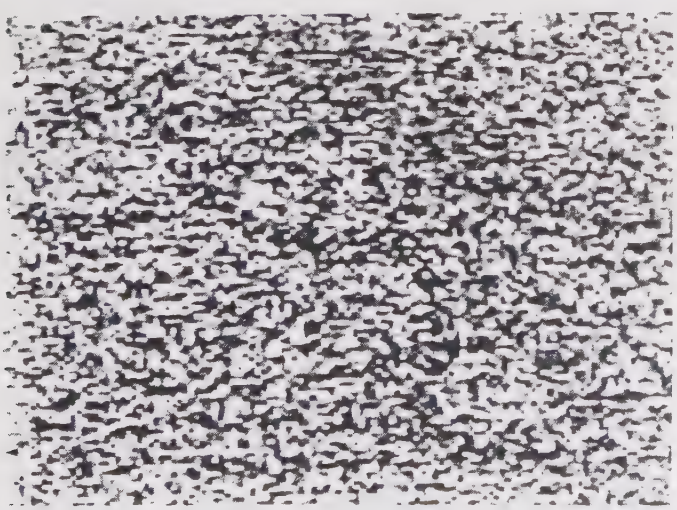


431 eV

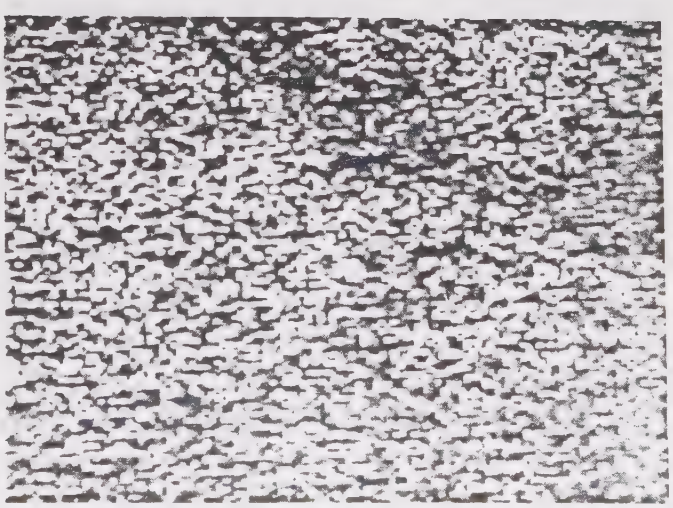
414 eV



535 eV



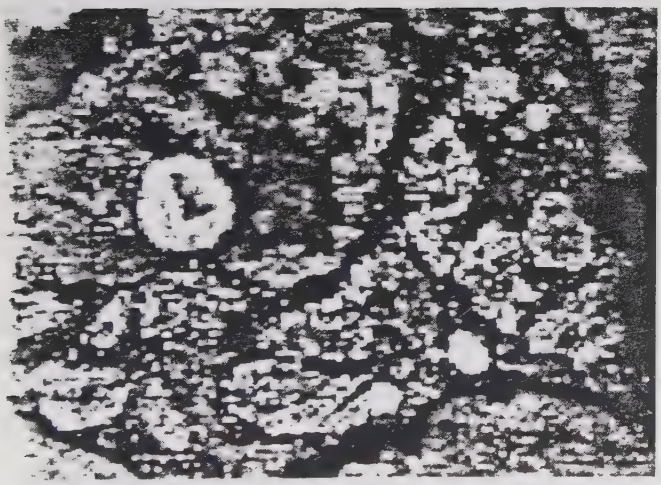
N_k



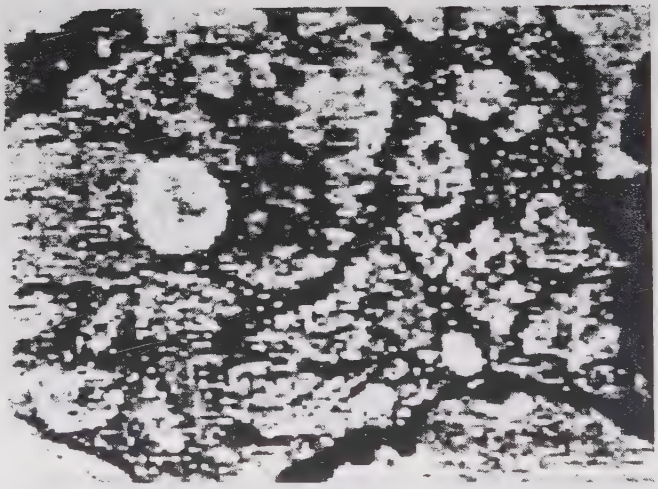
O_k

Planche VII

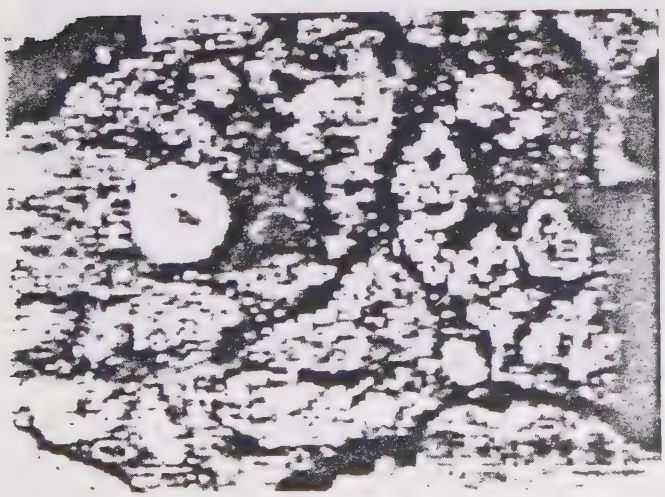
Test de validité



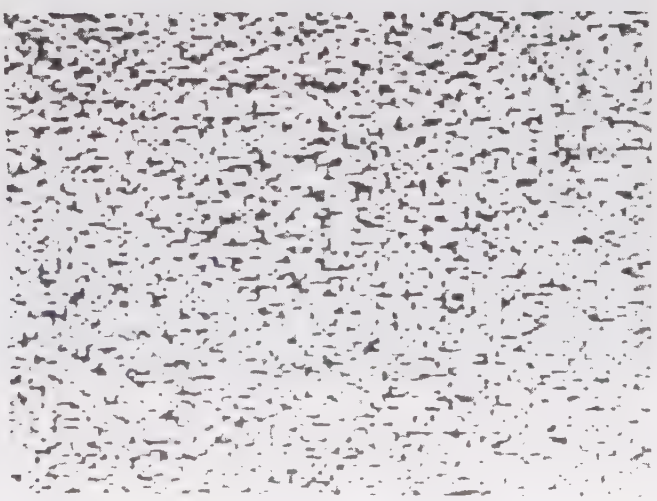
125 eV



153 eV



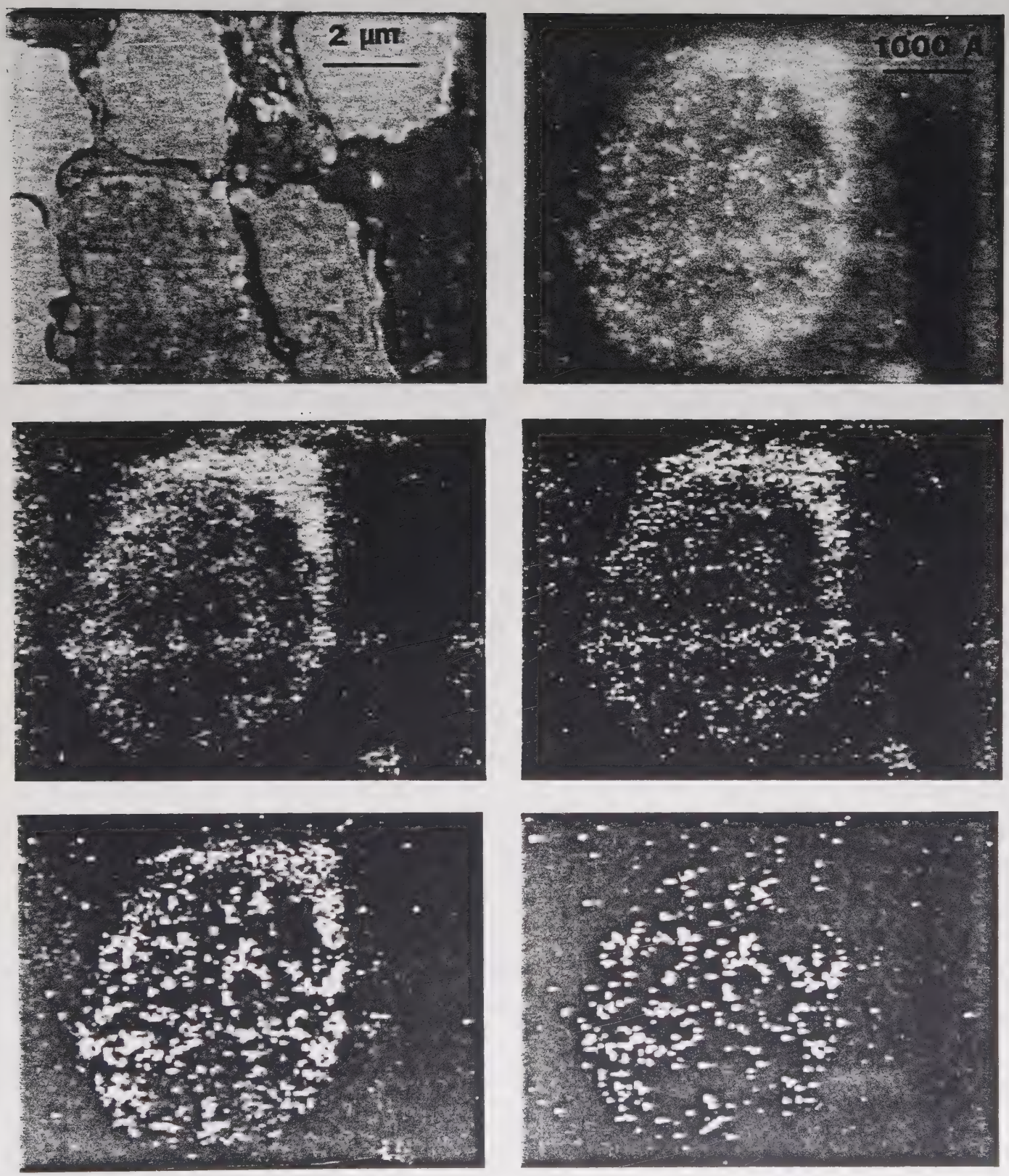
184 eV



Test

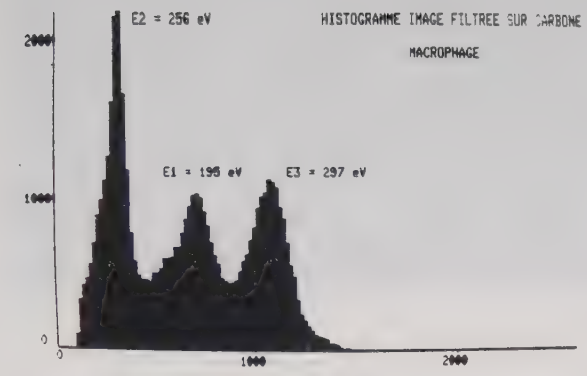
Planche VIII

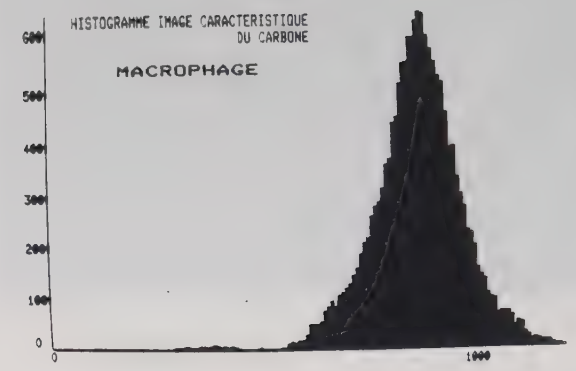
Fer

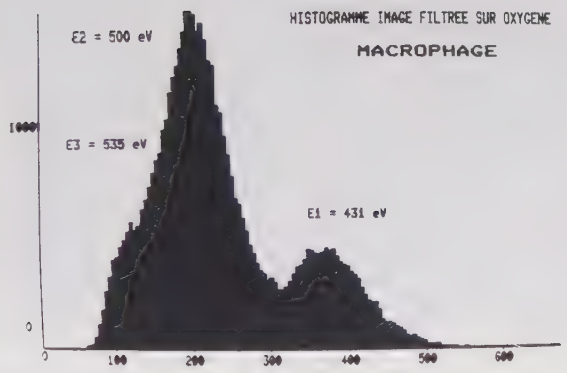


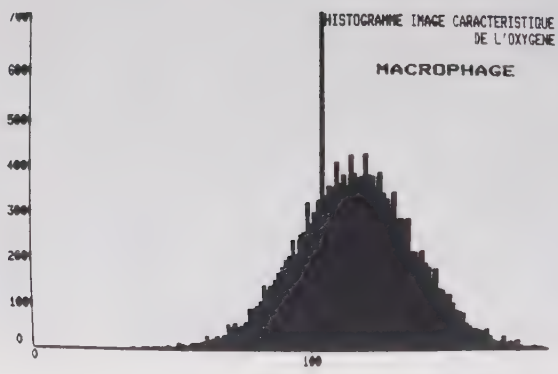
Fe L_{2-3}

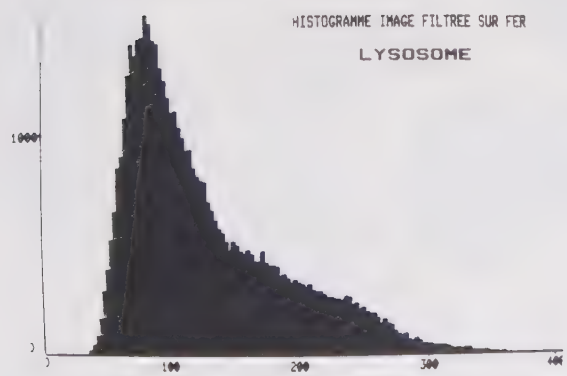
Planche IX


E2 = 256 eV
HISTOGRAMME IMAGE FILTREE SUR CARBONE
MACROPHAGE
E1 = 196 eV
E3 = 297 eV
2000
1000
0
0
1000
2000


HISTOGRAMME IMAGE CARACTERISTIQUE
DU CARBONE
MACROPHAGE
600
500
400
300
200
100
0
0
1000


HISTOGRAMME IMAGE FILTREE SUR OXYGENE
E2 = 500 eV
MACROPHAGE
E3 = 535 eV
E1 = 431 eV
1000
0
0
100
200
300
400
500
600


HISTOGRAMME IMAGE CARACTERISTIQUE
DE L'OXYGENE
MACROPHAGE
600
500
400
300
200
100
0
0
100


HISTOGRAMME IMAGE FILTREE SUR FER
LYSOSOME
1000
0
0
100
200
300

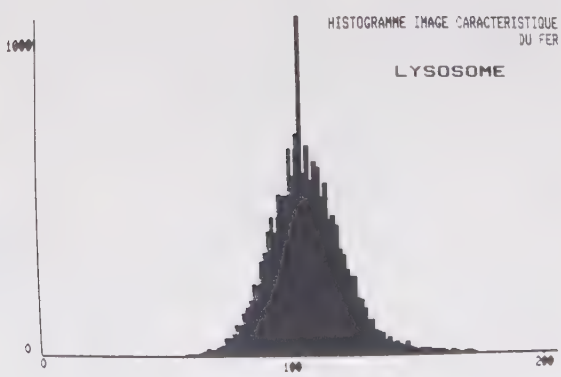
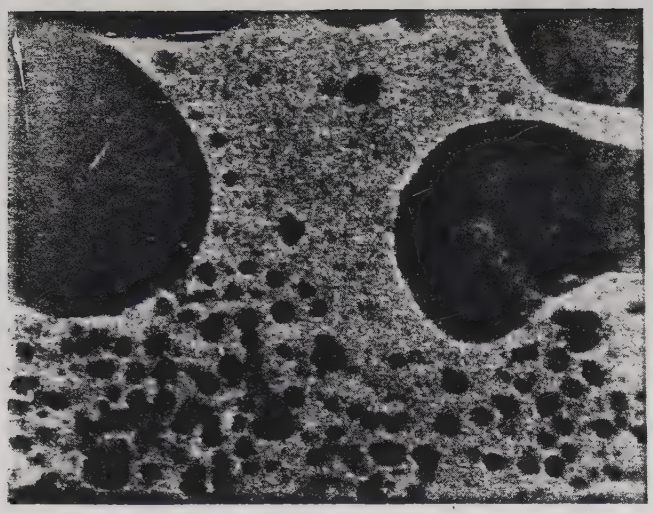
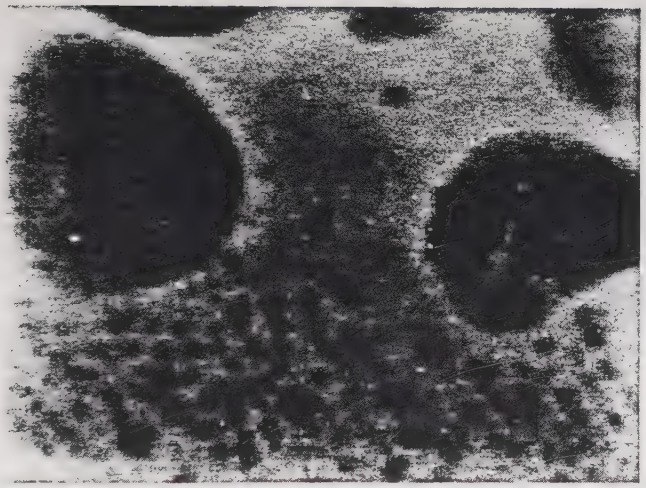

HISTOGRAMME IMAGE CARACTERISTIQUE
DU FER
LYSOSOME
1000
0
0
100
200

Planche X

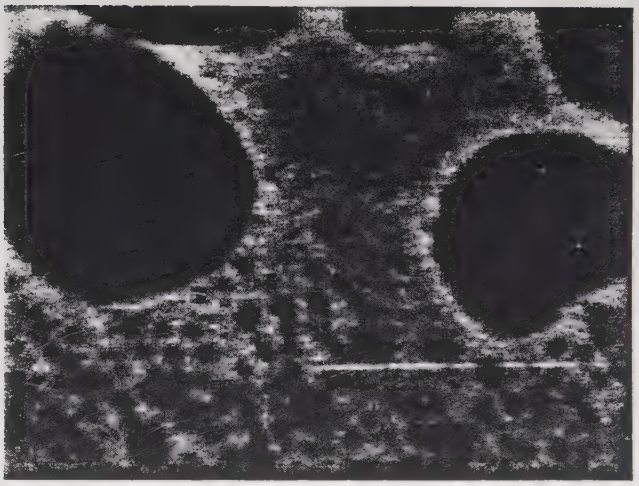


Fond clair

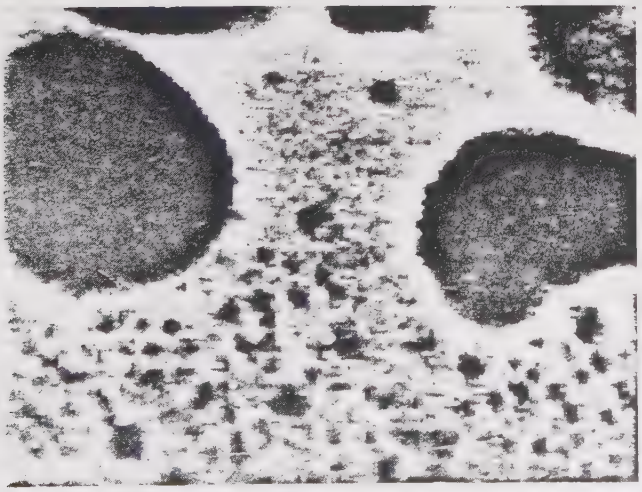
Fond noir



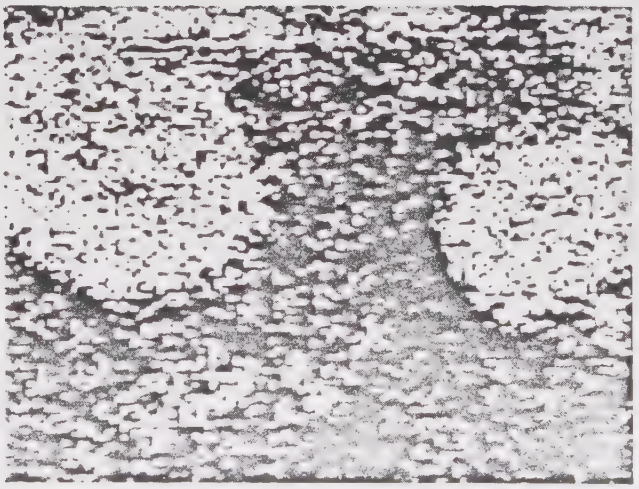
281 eV



354 eV



426 eV



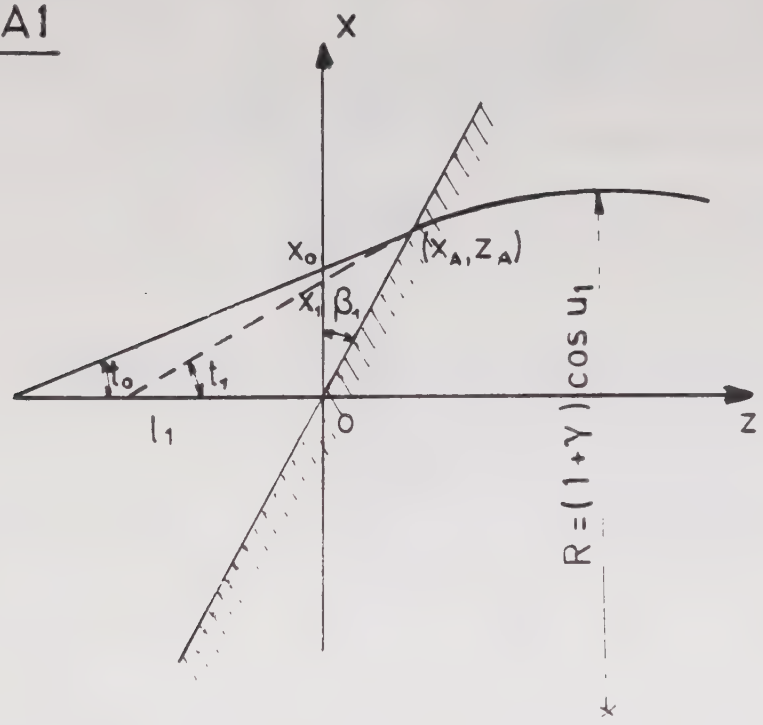
$Ag\ M_{4-5}$

APPENDICE I

FACE D'ENTREE INCLINEE

La figure A1 résume les notations utilisées.
On recherche les coordonnées d'entrée x_1, t_1 qu'aurait un électron entrant dans un aimant à face normale et décrivant dans l'entrefer la même trajectoire que l'électron entrant avec les coordonnées x_o, t_o dans un spectromètre à faces inclinées.

Figure A1



La trajectoire entrant sur la face inclinée s'écrit (en projection sur le plan médian) :

$$x = z \, tg \, t_o + x_o$$

L'équation de la face de l'aimant s'écrit :

$$x = \frac{z}{tg\beta_1}$$

Le point d'entrée a pour coordonnées :

$$z_A = \frac{x_o tg\beta_1}{1 - tg\beta_1 \, tg \, t_o}$$

$$x_A = \frac{x_o}{1-tg\beta_1 tg\ t_o}$$

Appelons Ω le centre du cercle que va décrire la trajectoire dans l'aimant (toujours en projection sur le plan médian).
Les coordonnées du centre Ω s'écrivent :

$$z_\Omega = z_A + R \sin t_o$$

$$x_\Omega = x_A - R \cos t_o$$

En effet, le rayon A_Ω est perpendiculaire à la trajectoire dans l'espace sans champ. Le même raisonnement appliqué à la trajectoire fictive entrantsur une face normale symbolisée par l'axe des x nous donne :

$$z = R \sin t_1$$

$$x_\Omega = x_1 - R \cos t_1$$

On en tire aisément les relations suivantes :

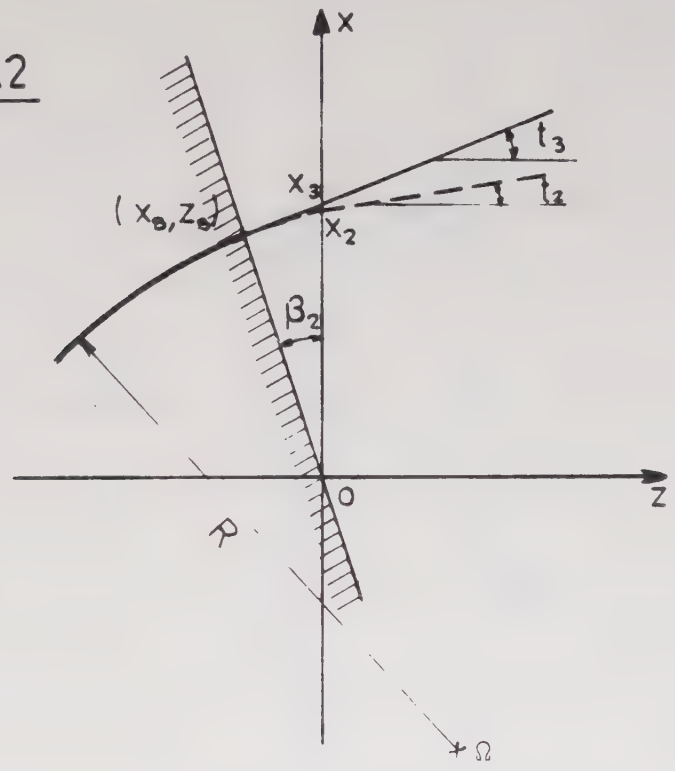
$$\sin t_1 = \sin t_o + \frac{x_o\ tg\ \beta_1}{R(1-tgt_o tg\beta_1)}$$

$$x_1 = \frac{x_o}{1-tg\ t_o\ tg\ \beta_1} + R(\cos t_1 - \cos t_o)$$

FACE DE SORTIE INCLINEE

La figure A2 est un peu différente mais le raisonnement est similaire. Les relations développées au paragraphe II.1 nous donnent des coordonnées de sortie (x_2, t_2) pour un électron arrivant sur une face normale. Quelles sont les coordonnées de sortie (x_3, t_3) lorsque l'on est en présence d'une face inclinée d'un angle β_2 .

FigureA2



La trajectoire sortant d'une face inclinée aura pour équation :

$$x = z \ tg \ t_3 + x_3$$

La face de sortie s'exprimera par :

$$x = - \frac{z}{tg\beta_2}$$

On exprimera alors facilement les coordonnées du centre du cercle de la trajectoire dans l'aimant (x_Ω, z_Ω) en fonction des coordonnées du point de sortie de la trajectoire réelle (x_B, z_B).

$$x_\Omega = x_B - R \cos t_3 = x_2 - R \cos t_2$$

$$z_\Omega = z_B + R \sin t_3 = R \sin t_2$$

D'où l'on tire finalement :

$$\sin (t_3 - \beta_2) = \sin (t_2 - \beta_2) + \frac{x_2}{R} \sin \beta_2$$

$$x_3 = R (\sin t_3 - \sin t_2) \left(\frac{1}{\operatorname{tg} \beta_2} + \operatorname{tg} t_3\right)$$

APPENDICE II

FACE D'ENTREE INCURVEE

La figure A 3 montre le centre Ω du cercle de la trajectoire de rayon R et le centre ψ du cercle de la face d'entrée de rayon R_1.

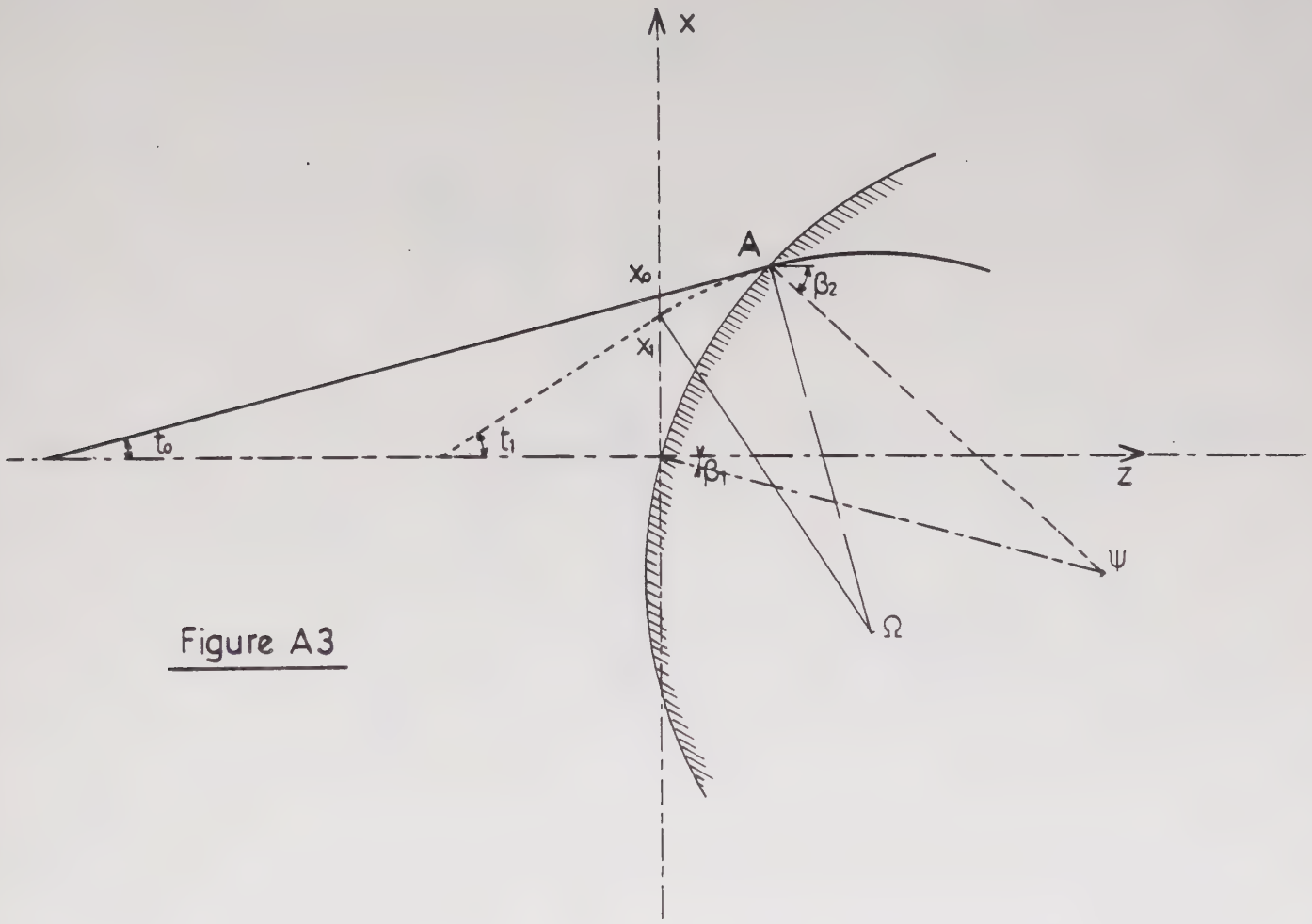


Figure A3

Comme dans l'appendice I on déduit facilement :

$$z_\psi = R_1 \cos \beta_1 = z_A + R_1 \cos \beta_2$$

$$x_\psi = - R_1 \sin \beta_1 = x_A - R_1 \sin \beta_2$$

$$z_\Omega = R \sin t_1 = z_A + R \sin t_o$$

$$x_\Omega = x_1 - R \cos t_1 = x_A - R \cos t_o$$

x_A et z_A sont comme précédemment les coordonnées du point d'entrée.
On détermine facilement l'angle β_2 (qui est l'angle que fait le segment ψA avec l'axe des z :

$$\sin (\beta_2 + t_o) = \sin (t_o + \beta_1) + \frac{x_o \cos t_o}{R_1}$$

Et l'on en déduit finalement

$$\sin t_1 = \frac{1}{R \operatorname{tg} t_o} (R_1 \sin \beta_2 - R_1 \sin \beta_1 - x_o) + \sin t_o$$

$$x_1 = R_1(\sin \beta_2 - \sin \beta_1) + R (\cos t_1 - \cos t_o)$$

FACE DE SORTIE INCURVEE

Le problème est identique à celui recherché dans l'appendice I. β_2 et R_2 représentent l'inclinaison et le rayon de la face de sortie. β_3 est l'angle d'inclinaison de la face de sortie au point B. (figure A4).

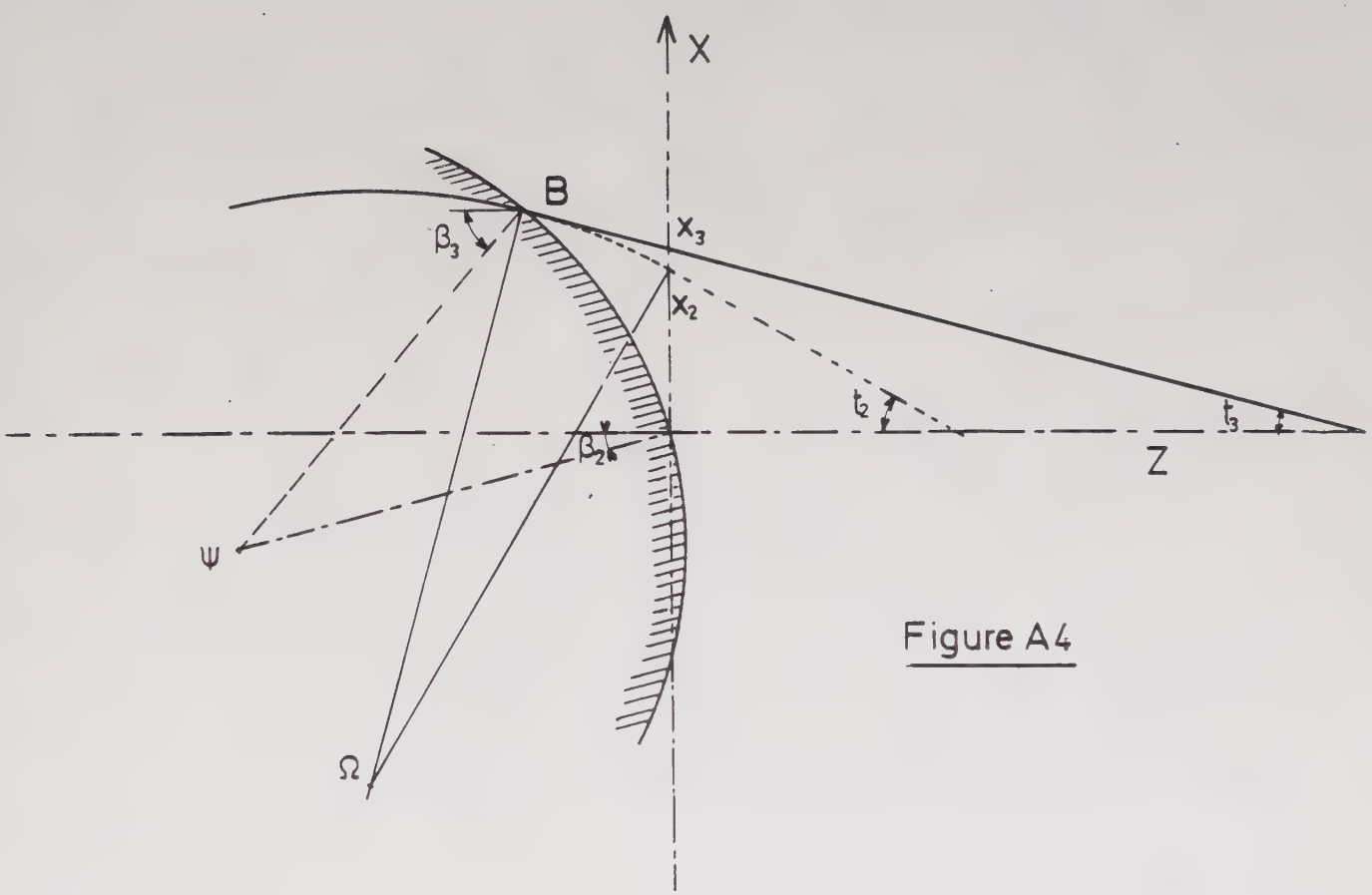


Figure A4

Le point B appartenant aux deux cercles on a :

$$(x_\psi - x_B)^2 + (z_\psi - z_B)^2 = R_2^2$$

$$(x_\Omega - x_B)^2 + (z_\Omega - z_B)^2 = R^2$$

D'où l'on tire :

$$x_B = V - z_B\, W$$

Les coordonnées des centres des cercles :

$$x_\Omega = x_2 - R \cos t_2 = x_B - R \cos t_3$$

$$z_\Omega = R \sin t_2 = z_B + R \sin t_3$$

$$x_\psi = - R_2 \sin \beta_2 = x_B - R_2 \sin \beta_3$$

$$z_\psi = - R_2 \cos \beta_2 = z_B - R_2 \cos \beta_3$$

nous permettent d'évaluer V et W :

$$W = \frac{R_2 \cos \beta_2 + R \sin t_2}{x_2 - R \cos t_2 + R_2 \sin \beta_2}$$

$$V = \frac{1/2\ x_2^2 - x_2 R \cos t_2}{x_2 - R \cos t_2 + R_2 \sin \beta_2}$$

Et si l'on pose :

$$\operatorname{cotg} \xi = W$$

on calcule facilement t_3 par la formule :

$$\sin (t_3 - \xi) = \left(\frac{x_2 - V}{R} \right) \sin \xi + \sin (t_2 - \xi)$$

Remarque : Quand $R_2 \to \infty$ on voit que $\xi \to \beta_2$
On retrouve les équations valables pour une face plane.

Puis on sort les coordonnées du point de sortie B :

$$x_B = x_2 + R(\cos t_3 - \cos t_2)$$

$$z_B = R (\sin t_2 - \sin t_3)$$

La coordonnée x_3 s'obtient alors comme dans l'appendice I :

$$x_3 = x_B - z_B \operatorname{tg} t_3$$

APPENDICE III

MODELE A CHAMP DE FUITE ETENDUE (EFF)

L'effet prépondérant du champ de fuite est une diminution de la focalisation axiale par rapport à ce que l'on peut espérer dans l'approximation SCOFF. La puissance de la lentille focalisante (ou divergente) équivalente à une face d'entrée inclinée d'un angle β est normalement proportionnelle à tg β. Dans le plan axial, l'approximation EFF consiste à remplacer tg β par une valeur réduite tg β_V donnée par la formule :

$$\text{tg } \beta_V = \text{tg } \beta - \frac{GY}{R} (1 + 2 \text{ tg}^2\beta) \sqrt{1 + \text{tg}^2\beta}$$

où $$Y = \frac{1}{GB_o^2} \int_{-\infty}^{+\infty} B.(B_o - B)\, dS$$

où G représente la largeur de l'entrefer
R le rayon de déflection
B_o l'induction à l'intérieur de l'aimant
B l'induction magnétique prise à l'abscisse S, c'est-à-dire sur la normale à la face d'entrée.

La figure A5 montre les résultats du calcul de tg β_V en fonction de tg β pour différentes valeurs de GY (pour R = 1).

Y vaut environ 0,475 pour une face libre, et 0,174 pour une face shuntée à une distance G/2.

Ce qui pour un entrefer de largeur G = 0,15 correspond à des produits GY compris entre 0,02 et 0,08.

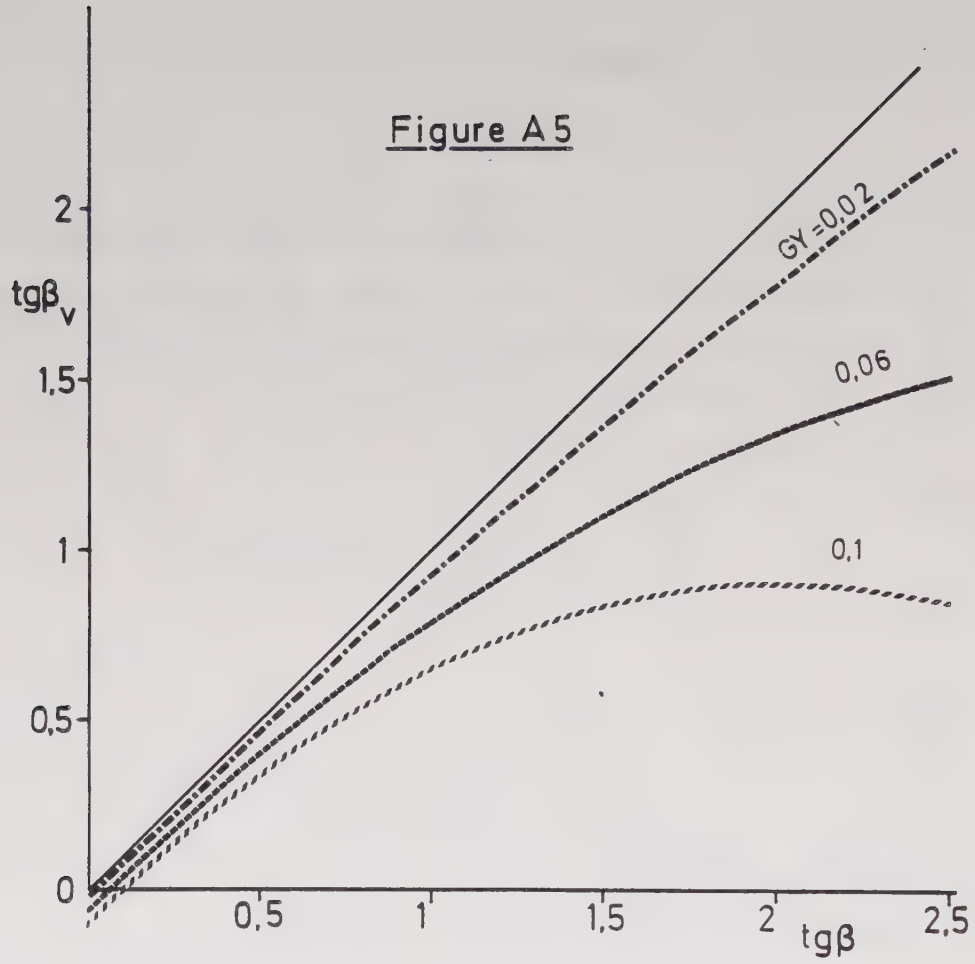
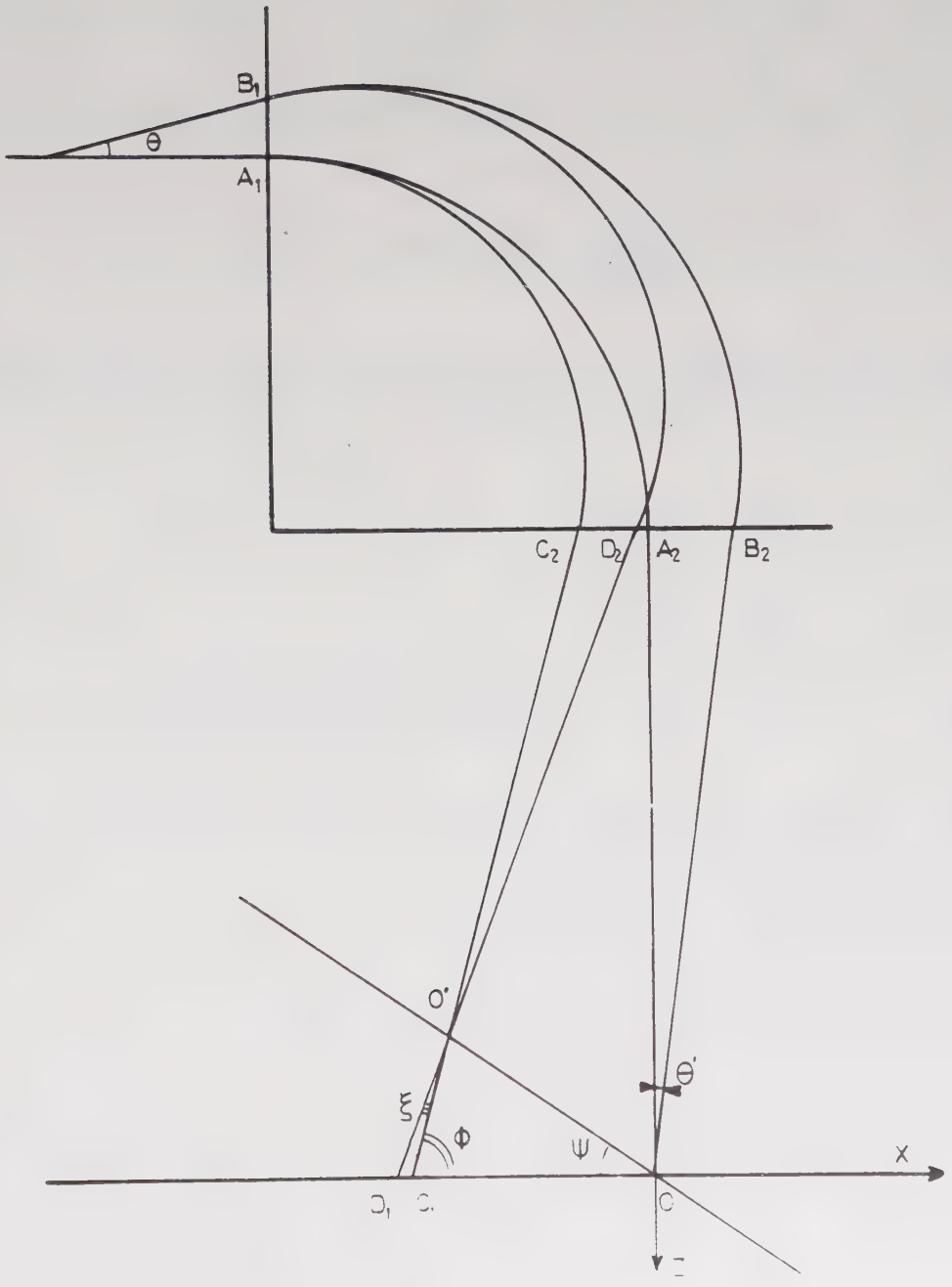


Figure A5

APPENDICE IV

INCLINAISON DU PLAN DE DISPERSION

La figure A6 résume les notations utilisées.



Pour calculer l'angle ψ que fait le plan de dispersion avec le plan image, on considère 4 trajectoires, toutes situées dans le plan médian y = 0 u = 0 et définies dans le plan objet par leurs coordonnées (x,t,γ).

A) La trajectoire principale sans perte d'énergie (0,0,0) passant par les poins A_1, A_2,0).

B) Une trajectoire oblique, sans perte d'énergie (0,0,0) passant par les points B_1,B_2,0.

C) Une trajectoire non inclinée mais de perte d'énergie γ (0,0,γ) passant par les points A_1,C_2,0,C_i.

D) Enfin une trajectoire inclinée de même énergie (0,0,γ) passant par les points B_1,D_2,0,D_i.

Les deux premières (A,B) sont focalisées au point 0, les deux suivantes (C,D) au point 0'.

Les angles que font ces trajectoires dans le plan image se calculent à partir des coefficients de transfert du système :

$$(A)\quad t_{iA} = 0$$

$$(B)\quad t_{iB} = \left(\frac{t}{t}\right)\theta + \left(\frac{t}{t^2}\right)\theta^2$$

$$(C)\quad t_{iC} = \left(\frac{t}{\gamma}\right)\gamma + \left(\frac{t}{\gamma^2}\right)\gamma^2$$

$$(D)\quad t_{iD} = \left(\frac{t}{t}\right)\theta + \left(\frac{t}{\gamma}\right)\gamma + \left(\frac{t}{t^2}\right)\theta^2 + \left(\frac{t}{t\gamma}\right)\theta\gamma + \left(\frac{t}{\gamma^2}\right)\gamma^2$$

Les abscisses radiales des points d'intersections dans le plan image sont :

$$(C)\quad OG_i = \left(\frac{x}{\gamma}\right) + \left(\frac{x}{\gamma^2}\right)\gamma^2$$

$$D)\quad OG_i = \left(\frac{x}{\gamma}\right)\gamma + \left(\frac{x}{\gamma^2}\right)\gamma^2 + \left(\frac{x}{t\gamma}\right)\theta\gamma + \left(\frac{x}{t^2}\right)\theta^2$$

D'où $D_iC_i = \left(\frac{x}{t\gamma}\right)\theta\gamma + \left(\frac{x}{t^2}\right)\theta^2$

On calcule facilement :

$$\phi = O'C_iO = \frac{\pi}{2} - t_{iC} = \frac{\pi}{2} - \left(\frac{t}{\gamma}\right)\gamma - \left(\frac{t}{\gamma^2}\right)\gamma^2$$

$$\xi = D_iOCi = t_{iD} - t_{iC} = \left(\frac{t}{t}\right)\theta + \left(\frac{t}{t^2}\right)\theta^2 + \left(\frac{t}{t\gamma}\right)\theta\gamma$$

$$O'C_i = \frac{\sin(\phi - \xi)}{\sin \xi} D_iC_i = \frac{\cos(t_{iD})D_iC_i}{\sin \xi}$$

L'équation un peu complexe donne le point de focalisation lorsque l'on fait tendre θ vers 0. On trouve alors :

$$O'C_i = \frac{\left(\frac{x}{t\gamma}\right)\gamma\left\{1 - \frac{1}{2}\left(\frac{t}{\gamma}\right)^2\gamma^2\right\}}{\left(\frac{t}{t}\right) + \left(\frac{t}{t\gamma}\right)\gamma}$$

$O'Ci = A\gamma$ au premier ordre avec $A = \dfrac{(x/t\gamma)}{(t/t)}$

L'angle ψ recherché s'obtient en considérant le triangle OC_iO' :

$$\operatorname{tg} \psi = \frac{O'C_i \cos t_{iC}}{OC_i - O'C_i \sin t_{iC}}$$

En prenant la limite pour $\gamma \to 0$

$$\operatorname{tg} \psi = \frac{A}{(x/\gamma)} = \frac{(x/t\gamma)}{(x/\gamma)(t/t)}$$

BIBLIOGRAPHIE

BAZETT-JONES D.P., OTTENSMEYER F.P.
DNA organization in nucleosome
Canadian Journal of Biochemistry, 60, 364-370 (1982).

BERNARD M.Y.
In "Focusing of charged particles", A. Septier Ed.
Vol. 1, chapt. 1.1, Academic Press, New-York (1967).

BROWN K.L., BELBEOCH R., BOUNIN P.
First and second order magnetic optics. Matrix equations for the mid plane of uniform field wedge magnets.
Rev. Sci. Instr. 35, 481 (1964).

BUTLER J.H., WATARI F., HIGGS A.
Simultaneous collection and processing of energy filtered STEM images using a fast digital data acquisition system.
Ultramicroscopy, 8, 327-334 (1982).

CARLEMALM E., COLLIEX C., GARAVITO M.R., VILLIGER W., ACETARIN J.D., KELLENBERGER E.
Imaging of unstained thin section from resin embedded biological material using Z-contrast
Electron Microscopy 1982, vol. 1, 605-606 (1982).

CASTAING R. et HENRY L.
Filtrage magnétique des vitesses en microscopie électronique.
C.R. Acad. Sci. Paris, B255, 76-78 (1962).

CASTAING R., HENNEQUIN J.F., HENRY L., SLODZIAN G.
The magnetic prism as an optical system.
In "Focusing of charged particles".
A. Septier Ed., vol. 2, cha. 4.3, Academic Press, New-York (1967).

COLLIEX C., JOUFFREY B.
Contribution à l'étude des pertes d'énergie dues à l'excitation de niveaux profonds.
C.R. Acad. Sci. Paris, 270, 144-147 (1970).

COLLIEX C., JOUFFREY B.
Images filtrées obtenues avec des électrons ayant subi des pertes d'énergie dues à l'excitation de niveaux profonds.
C.R. Acad. Sci. Paris, 270, 637-675 (1970).

COLLIEX C., TREBBIA P.
Energy loss spectroscopy as an analytical tool : data handling for quantitative elemental measurements.
Inst. Phys. Conf. Series, 52, EMAG 79, 333-336 (1979).

COLLIEX C., COSSLETT V.E., LEAPMAN R.D., TREBBIA P.
Contribution of electron energy loss spectroscopy to the development of analytical electron microscopy.
Ultramicroscopy 1, 301-315 (1976).

COLLIEX C., JEANGUILLAUME C., TREBBIA P.
Quantitative local microanalysis with EELS.
Proceedings of the conference on techniques and applications of microprobe analysis of cells and tissues, Seattle, 1980. Edited by Hutchinson T.E., Somlyo A.P., Academic Press, 251 (1981).

COLLIEX C., KRIVANEK O.L., TREBBIA P.
Electron energy loss spectroscopy in the electron microscope : a review of recent progress.
Inst. Phys. Conf. Ser. 61, 183-188 (EMAG 81) (1981).

COTTE M., Thèse, Paris (1938).

COTTE M.
Analogies between geometrical and electron optics.
Ann. Phys. 10, 333 (1938).

COTTE M.
Les aberrations des systèmes orthogonaux de l'optique électronique à l'approximation relativiste.
Ann. Phys. (Paris), 11, 351 (1939).

CRAVEN A.J., BUGGY T.W. and FERRIER R.P.
Post specimen lenses in electron spectroscopy.
In Quantitative microanalysis with high spatial resolution
Ed. The Metals Society, London, 141-146 (1981).

CREWE A.V.
High intensity electron sources and scanning electron microscopy.
Electron microscopy in material science.
Ed. U. Valdre and A. Zichichi, Ac. Press. (1971).

CREWE A.V.
Post specimen optics in the STEM. 1) General information.
Optik 47, n° 3, 299-311 (1977).

EGERTON R.F.
Inelastic scattering of 80 keV electronsin amorphous carbon.
Phil. Mag. 31, 199-215 (1975).

EGERTON R.F., LYMAN C.E.
An electron spectrometer system for use with a scanning transmission electron microscope
Developments in electron microscopy and analysis, Ed. J.A. Venables, Academic Press, p. 35 (Proc. EMAG 1975) (1976).

EGERTON R.F.
Design of an aberration-corrected electron spectrometer for the STEM.
Optik 57, n° 2, 229-242 (1980).

EGERTON R.F.
Instrumentation and software for energy-loss microanalysis.
Scanning electron microscopy/1980/I - SEM Inc. AMF O'Hare (Chicago) IL 60666 (USA) (1980

EGERTON R.F.
The use of electron lenses between a TEM specimen and an electron spectrometer.
Optik, 56, n° 4, 363-376 (1980).

EGERTON R.F.
Alignment andcharacterization of an electron spectrometer.
Ultramicroscopy 6, 93-96 (1981).

EL HILI A.
Analyse quantitative à haute résolution par images électroniques filtrées.
Journal de Microscopie, 5, 669 (1966).

ENGE H.A.
Deflecting Magnets.
In "Focusing of Charged Particles", A. Septier Ed. Vol. 2, chap. 4.2, Academic Press, New-York (1967).

ENGE H.A.
Effect of extended fringing fields on Ion-Focusing properties of deflecting magnets.
The review of Sci. Instruments, 33, 3, 278-287 (1964).

HEIGHWAY E.A.
Focusing for dipole magnets with large pole gap to bending radius ratios.
Nuc. Instr. and Methods, 123, 413 (1975).

HERRMANN K.H., KRAHL D., RUST H.P.
A TV system for image recording and processing in CTEM.
Ultramicroscopy 3, 227-236 (1978)

HILLIER J.
Phys. Rev. 64, 318 (1943).

HILLIER J., BAKER R.F.

J. Appl. Phys. 15, 663 (1944).

HINTENBERGER H.
Über magnetische Zylinderlinsen mit korrigiertem Bildfehler.
Zeits f. Naturforsch 3a, 125 (1948)
3a, 669 (1948).

ISAACSON M.
Interaction of 25 keV electrons with the nucleic acid bases, Ademine, Thymine and Uracil. II - Inner shell excitation and inelastic scattering cross section.
J. Chem. Phys. 56, 1813-1818 (1972)

ISAACSON M., CREWE A.V.
Ann. Rev. Bio phys. Bioeng. 4, 165 (1975).

JEANGUILLAUME C., KRIVANEK O.L., COLLIEX C.
Optimum design and use of homogeneous magnetic field spectrometers in EELS.
Inst. Phys. Conf. Ser. n° 61, 189-192 (1981).

JEANGUILLAUME C., COLLIEX C., TREBBIA P.
About the use of electron energy loss spectroscopy for chemical mapping of thin foils with high spatial resolution.
Ultramicroscopy 3, 237-142 (1978).

JOHNSON D.E.
P re -spectrometer optics in a CTEM/CTEM.
Ultramicroscopy, 5, 163-174 (1980).

JOUFFREY B.
Inst. Phys. Conf. Series 36, EMAG 77 (1977).

KRAHL D.
Elemental analysis and chemical mapping.
Electron microscopy 1982, vol. 1, 173-180 (1982).

KRAHL D., HERRMANN K.H.
Experiments with an imaging energy filter in the CTEM.
Micron 11, 287 (1980).

KRIVANEK O.L., SWANN P.R.
An advanced electron energy loss spectrometer.
In Quantitative microanalysis with high spatial resolution.
The Metals Society, London, 136-140 (1981).

LEJEUNE C., AUBERT J.
Emittance and brightness definitions and measurements.
In "Applied charged particles optics". A. Septier Ed. p. 159
Advances in electronics and electron physics. Sup. 13A, Academic Press, New-York (1981).

LELEYTER M., SLODZIAN G.
Etude des aberrations du second ordre du microanalyseur ioniquè et de quelques autres systèmes destinés au filtrage d'images étendues.
Revue de Phys. Appliquée, 6, 65 (1971).

LIVINGOOD J.J.
The optics of dipole magnets - Academic Press, New-York (1969).

MAHER D.
Elemental analysis using inner shell excitations : a microanalytical technique for materials characterisation.
In Introduction to electron analytical microscopy, Eds. J. Hren, J. Goldstein, D. Joy, Plenum Press, 259-294 (1979).

MATSUDA H., WOLLNIK H.
Third order transfer matrices of the fringing field of an inhomogeneous magnet.
Nuclear Inst. and Methods, 77, 40-54 (1970)
77, 283-292 (1970).

MORY C., COLLIEX C.
The illumination system of a field emission gun STEM.
A paraître (1983).

OIKAWA T., SASAKI H., MATSUO T., DOBUBO Y.
Elemental filtergrams obtained by means of electron energy analyser combined with image storage system.
Proc. 40th EMSA (1982).

OTTENSMEYER F.P., ANDREW J.W.
High resolution microanalysis of biological specimens by electron energy loss spectroscopy and by electron spectroscopic imaging.
Journal of ultrastructure research 72, 336-348 (1980).

PARKER N.W., UTLAUT M., ISAACSON M.S.
Design of magnetic spectrometers with second-order aberrations corrected.
Optik, 51, 333-352 (1978).

PEREZ J.P.
Pertes d'énergie en microscopie électronique à très haute tension.
Thèse, Toulouse (1976).

RAETHER H.
Excitation of plasmons and interband transitions by electrons.
Springer tracts in modern physics, vol. 88, Springer Verlag, Berlin (1980).

REZ P., AHN C.
Computer control for X-ray and energy loss line profiles and images.
Ultramicroscopy 8, 341-350 (1982).

ROSE H., PLIES E.
Entwurf eines fehlerarmen magnetischen Energie-Analysators.
Optik, 40, 336-341 (1974).

RUST H.P., KRAHL D.
Online recording and processing of CTEM images.
Ultramicroscopy 8, 287-292 (1982).

RUTHEMANN G.
Naturwiss, 30, 145 (1942)
Elektronenbremsung an Röntgenniveaus
Annalen der Physkik, 6, 135-146 (1948).

SHUMAN H.
Correction of the second order aberrations of uniform field magnetic sectors.
Ultramicroscopy 5, 45-53 (1980).

STATHAM P.J.
Interfacing of computer to a STEM.
Ultramicroscopy 8, 309-320 (1982).

TREBBIA P., Thèse, Orsay (1979).
Contribution au développement de la microscopie électronique analytique par utilisation quantitative de la spectroscopie des pertes d'énergie.

TREBBIA P., BALLONGUE P., COLLIEX C.
Data acquisition and handling unit for a quantitative use of electron energy loss spectroscopy.
Proc. 35th EMSA, 232-233 (1977).

WILLIAMS D.B., EDINGTON J.W.
J. Microscopy, 108,113 (1976).

WILSON C.J., BATSON P.E., CRAVEN A.J., BROWN L.M.
Inst. Phys. Conf. Series, 36 (1977).

WITTRY D.B., FERRIER R.P., COSSLETT V.E.
Brit. J. Appl. Phys. 2, 1967 (1969).

WOLLNIK H., EWALD H.
The influence of magnetic and electric fringing fields on the trajectories of charged particles.
Nuc. Instr. and Methods, 36, 93 (1965).

ZANCHI G., PEREZ J.P., SEVELY J.
Adaptation of a magnetic filtering device to a one megavolt electron microscope.
Optik, 43, 495-502 (1975).

REMERCIEMENTS

J'exprime tout d'abord ma profonde reconnaissance à M. le Professeur J. Friedel pour avoir accepté la présidence de ce Jury.

M. le Professeur Castaing m'a accueilli dans son laboratoire et c'est un très grand honneur qu'il me fait d'accepter l'invitation.

Je remercie également M. le Professeur L. Brown et M. G. Slodzian, Directeur de Recherche au C.N.R.S. qui ont bien voulu participer au Jury.

Je suis très ému de remercier ici M. le Professeur P. Galle qui depuis déjà quelques années m'a accueilli dans son laboratoire, m'a fait découvrir la microscopie électronique et m'a fait connaître le laboratoire d'Orsay.

Cette thèse n'aurait en fait pas pu être réalisée sans l'impulsion décisive de trois personnes et amis que je tiens à remercier tout particulièrement :

M. C. Colliex, Maître de Recherche au C.N.R.S., qui a dirigé ce travail, m'a accueilli dans son équipe, a permis l'acquisition du STEM, sans parler des nombreux enseignements que j'ai retirés en travaillant à ses côtés.

M. O. Krivanek, de l'Université d'Arizona, qui a réalisé le spectromètre et nous a aimablement aidé à la mise en place de ce prototype.

M. M. Tencé qui, récemment arrivé dans le laboratoire d'Orsay, a su réaliser l'interface performante qui couple l'ordinateur au microscope.

Ce travail doit beaucoup à l'aide et au soutien amical qu'on su m'apporter tous les membres de la fine équipe, C. Mory, P. Trebbia, P. Ballongue, P. Sudraud. Leur expérience et leur bonne humeur ont largement contribué à l'élaboration de cette thèse.

Je remercie Mme C. Fradin, Mme Y. Dufour, M. A. Saint-Martin qui ont assuré la réalisation de ce manuscrit.

L'action pluridisciplinaire STEM sans laquelle ce projet n'aurait pu être mené à bien a bénéficié du soutien de la D.R.E.T., de la D.G.R.S.T., du C.N.R.S., du Ministère des Universités et de l'Université Paris-Sud.